

# Scherkraft- und optische Nahfeldmikroskopie

Inauguraldissertation  
zur Erlangung des akademischen Grades  
Dr. rer. nat.  
vorgelegt beim Fachbereich Physik  
der Universität Duisburg-Essen

von

Andreas Schlarb  
geb. am 28. Oktober 1971  
in Essen

2003

Tag der mündlichen Prüfung: 08. August 2003

Tag der Einreichung: 28. Mai 2003

Erster Gutachter: Prof. Dr. R. Möller

Zweiter Gutachter: Prof. Dr. D. Mergel

Prüfungsvorsitzender: Prof. Dr. L. Schäfer

Die vorliegende Dissertation entstand während meiner Tätigkeit in der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Dr. R. Möller am Institut für Experimentelle Physik der Universität Duisburg-Essen.



## *Inhaltsverzeichnis*

---

---



# **Inhaltsverzeichnis**

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>3</b>
<b>2</b>	<b>Die Funktionsweise des SNOMs.....</b>	<b>7</b>
2.1	Das klassische Mikroskop .....	7
2.2	Die Idee von Syngé .....	9
2.3	Das Konzept des Nahfeldes .....	9
2.4	Die verschiedenen Anordnungen der Nahfeldmikroskope .....	13
2.5	Der Kontrast in der Nahfeldmikroskopie .....	16
2.6	Die Anwendungsgebiete des Nahfeldmikroskops.....	17
<b>3</b>	<b>Der Aufbau des SNOMs .....</b>	<b>19</b>
3.1	Der Aufbau .....	20
3.2	Der optische Weg .....	24
3.3	Die Abstandsregelung .....	31
3.4	Der Regelkreis.....	36
3.5	Der QAD-Detektor .....	38
<b>4</b>	<b>Die SNOM-Spitze .....</b>	<b>41</b>
4.1	Die Theorie der SNOM-Spitze.....	43
4.2	Die Herstellung der SNOM-Spitzen .....	49
4.3	Die Ergebnisse der Spitzenherstellung.....	54
4.4	Das Erzeugen der Apertur .....	58
<b>5</b>	<b>Der Scherkraft-Mechanismus .....</b>	<b>63</b>
5.1	Die Stimmgabel als Scherkraftmikroskop .....	64
5.2	Die Zusammenhänge im Scherkraft-Mechanismus .....	69
5.3	Experimente zum Bestimmen der Kräfte im Scherkraft-Mechanismus.....	71
5.3.1	Bestimmung der Annäherungskurve .....	73
5.3.2	Experiment zum Detektieren der Scherkräfte .....	76
5.3.3	Weitere Scherkräfte.....	89
5.3.4	Der Einfluss der Wasserbrücke .....	97
5.4	Diskussion .....	99
<b>6</b>	<b>Messungen mit dem SNOM.....</b>	<b>103</b>
6.1	Kalibrierung .....	103
6.2	Bestimmung der Höhe einer Stufenkante.....	109
6.3	Untersuchungen von Ablations-Kratern .....	112
6.4	Messung des Auflösungsvermögens und des Apertur-Durchmessers .....	118
6.5	Das SNOM in der Anwendung als Fluoreszenzmikroskop .....	130
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>139</b>

---



# **1 Einleitung**

Vor 20 Jahren begann mit der Rastersondenmikroskopie eine neue Ära in der Oberflächenphysik und inzwischen haben sich die unterschiedlichen Rastersondenmikroskope etabliert. Sie bilden eine sehr wichtige Untersuchungsmethode, um die unterschiedlichsten Oberflächen im realen Raum abzubilden. Begonnen hat diese Entwicklung 1982 mit dem ersten Rastertunnelmikroskop (STM), für das Binnig und Rohrer [1] 1986 den Nobelpreis für Physik erhalten haben. Das STM kann elektronische Zustände der Oberfläche atomar auflösen. Neben dieser sehr hohen Auflösung bietet das STM weitere Anwendungsmöglichkeiten wie beispielsweise die Darstellung von stehenden Oberflächenzuständen [2] oder die Manipulation von einzelnen Atomen auf einer Oberfläche. Ein weiteres Rastersondenmikroskop, das 1986 von Binnig *et al.* [3] eingeführt wurde, ist das Kraftmikroskop (AFM). Es scannt die Topographie einer Oberfläche ab, indem eine Spitze mit einer konstanten Kraft auf die Oberfläche gedrückt wird und die Höhenunterschiede in der Topographie mit einem Piezoelement ausgeglichen werden. Das AFM erreicht auf einigen Oberflächen ebenfalls atomare Auflösung und hat einen wichtigen Einsatzbereich insbesondere bei nicht-leitenden Proben, bei denen der Einsatz des STM nicht möglich ist.

Die Wechselwirkung zwischen Sonde und untersuchter Oberfläche ist bei dem STM elektronischer Natur und basiert bei dem AFM auf kurzreichweitigen Kräften. Das **optische Nahfeldmikroskop (SNOM)** benutzt hingegen lokalisierte Photonen, um die Oberfläche abzubilden. Zwar ist das Auflösungsvermögen des optischen Nahfeldmikroskops mit 50nm vergleichsweise gering, dafür bietet das Nahfeldmikroskop jedoch optische Informationen der Probe, so dass wie in der klassischen Mikroskopie beispielsweise Polarisations- und Fluoreszenzmessungen möglich sind. Das SNOM besitzt daher ein anderes Anwendungsgebiet im Vergleich zum STM und zum AFM und weist ein großes Aufgabenfeld in herkömmlichen Fragestellungen auf, in denen es ein besseres Auflösungsvermögen als jedes klassische Mikroskop erreicht. Das gute Auflösungsvermögen eines optischen Nahfeldmikroskops beruht auf dem Nahfeldprozess und wurde bereits 1928 von Synge [4] vorhergesagt. Die verschiedenen Realisierungen eines optischen Nahfeldmikroskops als *Aperatureless-SNOM*, *PSTM* oder *Apertur-SNOM* sowie die unterschiedlichen Kontrastmöglichkeiten, die die Intensität, die Polarisation oder die Wellenlänge des Lichtes ausnutzen, lassen eine Vielzahl verschiedenartiger Experimente zu.

Beispielsweise kann mit einem optischen Nahfeldmikroskop das Fluoreszenzverhalten einzelner Moleküle untersucht und ebenso Oberflächenplasmonen erzeugt werden.

Die Möglichkeiten eines optischen Nahfeldmikroskops, Oberflächen genauer als mit dem beugungsbegrenzten Auflösungsvermögen von ca.  $\lambda/2$  optisch aufzulösen, war die Motivation dieser Arbeit, in der ein optisches Nahfeldmikroskop konzipiert und aufgebaut wurde. Bei der Konzeption war die Zielsetzung, dieses Nahfeldmikroskop bei Fluoreszenzmessungen einsetzen zu können, ausschlaggebend, so dass der Aufbau als Apertur-SNOM realisiert wurde, der einen Betrieb zunächst in Transmission prinzipiell aber auch in Reflexion zulässt. Das Mikroskop basiert auf einem invertierten konventionellen Mikroskop der Firma Zeiss und arbeitet an Luft. Ein Single-Photon-Counting-Modul, welches einzelne Photonen zählt, wurde als Detektor in das Nahfeldmikroskop eingefügt, um den Nachweis geringer Lichtintensitäten zu ermöglichen, wie es bei Fluoreszenzmessungen notwendig ist.

Als Abstandsregelung der Sonde des optischen Nahfeldmikroskops wurde ein Scherkraftmikroskop in den Aufbau integriert. Dieses Mikroskop bildet ähnlich wie ein Kraftmikroskop (AFM) die Topographie einer Oberfläche ab, indem während eines Scans die zwischen Sonde und Oberfläche wirkenden Kräfte mit Hilfe einer Elektronik konstant gehalten werden. Die Realisierung des Scherkraftmikroskops beinhaltet ein nicht-optisches Verfahren zur Messung von Scherkräften, wobei die Auswirkung der Scherkräfte auf einer resonanten Schwingung einer Stimmgabel nachgewiesen wird. Beide Mikroskope zusammen, das Scherkraftmikroskop und das optische Nahfeldmikroskop, erlauben die simultane Aufnahme der Topographie und der optischen Eigenschaften einer Oberfläche.

Neben dem Aufbau des optischen Nahfeldmikroskops stand die Fabrikation und die Verifikation eigener SNOM-Spitzen im Vordergrund dieser Arbeit, denn das Auflösungsvermögen eines optischen Nahfeldmikroskops resultiert maßgeblich aus der Apertur der SNOM-Spitzen.

In Experimenten wurde die richtige Arbeitsweise des optischen Nahfeldmikroskops, des Scherkraftmikroskops sowie aller integrierter Module überprüft und nachgewiesen. Ergänzend wurde das SNOM bei weiteren Experimenten angewendet, beispielsweise um die Höhe einer Stufenkante auszumessen oder um die Topographie von Ablations-Kratern zu klären. Ebenso fand das SNOM in dem ursprünglichen Vorhaben Anwendung, indem es zur Untersuchung des Fluoreszenzverhaltens von Pyridine 2 eingesetzt wurde.

Einen weiteren Bereich dieser Arbeit bildet die Frage nach den Kräften, die im Scherkraft-Mechanismus wirken. Diese offene Frage findet in der Literatur keine einheitliche Antwort, weshalb diesem Thema nachgegangen wurde. Dazu wurde ein Versuchsaufbau entwickelt, der anhand zweier gekoppelter Oszillatoren die Art der wirkenden Kräfte zugänglich macht und eine Antwort auf diese Frage erlaubt.

Diese Arbeit beginnt in Kapitel 2 mit einer theoretischen Beschreibung des Nahfeldprozesses, bevor die unterschiedlichen Realisierungen sowie die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten optischer Nahfeldmikroskope vorgestellt werden. In Kapitel 3 wird der experimentelle Aufbau des optischen Nahfeldmikroskops beschrieben, der den Laser als Lichtquelle, die verwendete Mechanik, den Photonendetektor, die Elektronik zum Regeln der Piezoelemente sowie die Datenerfassung enthält. Die SNOM-Spitze bildet das Thema in Kapitel 4. In diesem wird zunächst die Theorie einer Apertur-Spitze behandelt, bevor deren Herstellungsvariationen erläutert und die Ergebnisse der hergestellten Spitzen präsentiert werden. Kapitel 5 befasst sich mit der Frage der wirkenden Scherkräfte. Dabei wird die Konzeption des Experiments vorgestellt und die Messergebnisse anhand von Modellen unterschiedlich gekoppelter Oszillatoren diskutiert. In Kapitel 6 werden die Experimente, die mit dem optischen Nahfeldmikroskop realisiert wurden, präsentiert und analysiert. Abschließend werden in Kapitel 7 die wichtigsten Ergebnisse zusammengefasst und ein Ausblick auf verbleibende Experimente gegeben.



## 2 Die Funktionsweise des SNOMs

Das optische Nahfeldmikroskop (SNOM) besitzt ein Auflösungsvermögen, welches besser als das Auflösungsvermögen jedes klassischen optischen Mikroskops ist. In diesem Kapitel werden die physikalischen Zusammenhänge dargelegt, wie dieser entscheidende Vorteil des optischen Nahfeldmikroskops entsteht. Dabei wird von dem Auflösungsvermögen eines klassischen Mikroskops ausgegangen und eine Idee vorgestellt, wie dieses begrenzte Auflösungsvermögen umgangen werden kann. Anschließend wird diese Idee des optischen Nahfeldes anhand verschiedener Theorien erläutert, bevor auf die unterschiedlichen Umsetzungsmöglichkeiten eines optischen Nahfeldmikroskops eingegangen wird. Abschließend demonstrieren Beispiele das breite Anwendungsspektrum eines optischen Nahfeldmikroskops.

### 2.1 Das klassische Mikroskop

Klassische Mikroskope können generell Objekte nicht besser als die Hälfte der optischen Wellenlänge (ca.  $\lambda/2$ ) auflösen, da jede abbildende Linse oder Spiegel eine Begrenzung hat, die nach der Heisenberg'schen Unschärferelation

$$\Delta x_i \Delta k_i \geq 1 \quad i = x, y, z$$

Gl: 2.1

Beugung hervorruft. Dieses beugungsbegrenzte Auflösungsvermögen eines optischen Instrumentes, das Rayleigh [5] anhand des Wellencharakters des Lichtes berechnet hat, gilt auch für Proben, die wie in der Theorie von Abbe nicht ihrerseits schon Beugung der kohärenten Lichtquelle hervorrufen. Als eine der einfachsten Proben können zwei benachbarte Punktlichtquellen angenommen werden. Jede dieser Lichtquellen wird hinter dem Objektiv nicht in einem Punkt sondern in Beugungsscheibchen abgebildet.

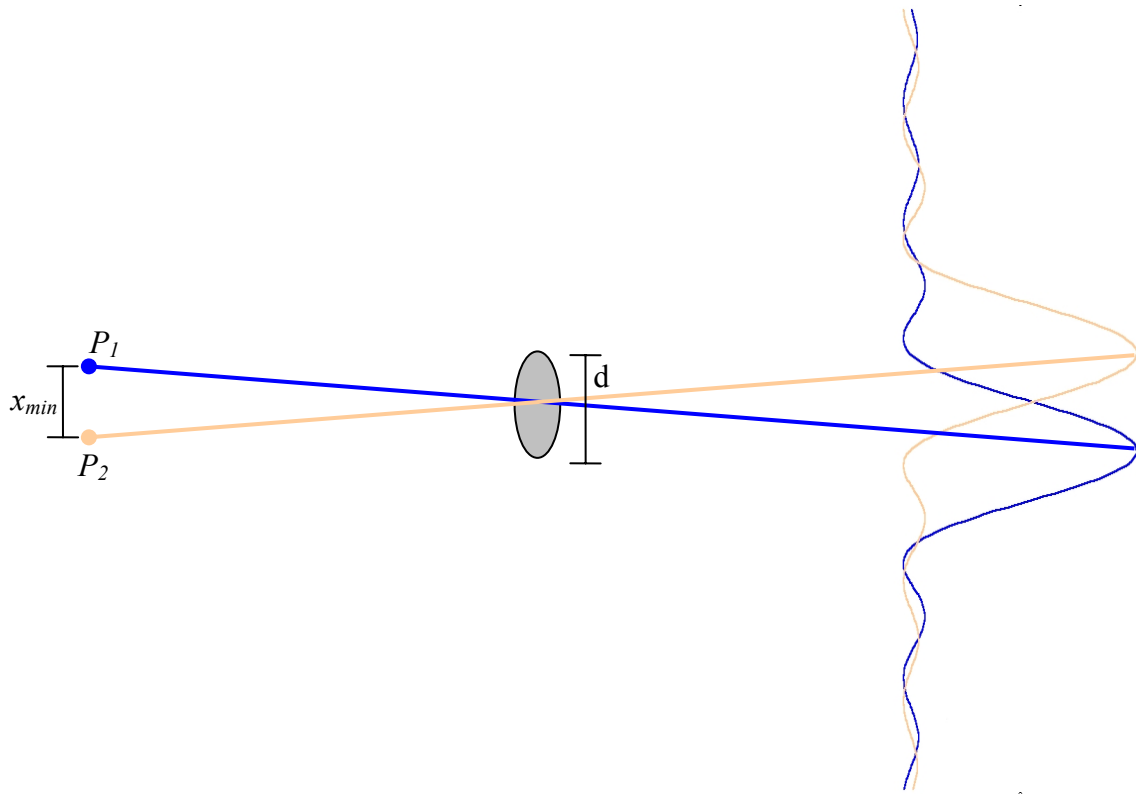


Abb. 2.1 Das Auflösungsvermögen zweier Punktlichtquellen  $P_1$  und  $P_2$  mit einer Linse, die einen Durchmesser von  $d$  besitzt.

Die beiden Lichtquellen  $P_1$  und  $P_2$  können nur dann unterschieden werden, wenn der Abstand der beiden Hauptmaxima mindestens so groß ist, dass das eine Hauptmaxima auf dem ersten Minimum der anderen Lichtquelle liegt (siehe Abb. 2.1). Diese Überlegung führt zu einem minimalen Abstand  $x_{min}$  – um die beiden Punktlichtquellen noch auflösen zu können – von:

$$x_{min} \approx 0.61 \cdot \frac{\lambda}{N}.$$

Gl: 2.2

Wobei

$$N = \frac{d}{f}$$

Gl: 2.3

die numerische Apertur des Objektivs ist und der Abstand zwischen Gegenstand und Objektiv durch die Brennweite  $f$  genähert werden kann. Da die numerische Apertur technisch nicht beliebig groß werden kann, gilt als beugungsbegrenztes Auflösungsvermögen generell



$$x_{\min} = \frac{\lambda}{2}$$

Gl: 2.4

als Abschätzung

## 2.2 Die Idee von Synge

Prinzipiell ist es möglich das Beugungslimit von  $\lambda/2$  zu durchbrechen, da die Unschärferelation (Gl: 2.1) nicht grundsätzlich gegen einer Ortsauflösung  $\Delta x$  spricht, die besser als  $\lambda/2$  ist; dies setzt jedoch eine große Unschärfe des Wellenvektors  $\Delta k$  voraus. Synge [4] hat 1928 eine Idee eines Mikroskops vorgeschlagen, das theoretisch über eine Auflösung besser als das Beugungslimit verfügt: Wenn sich eine Lichtquelle unmittelbar über einer Probe befindet, dann ist für die Transmission des Lichtes durch die Probe nur der Bereich direkt unter der Lichtquelle verantwortlich. Folglich beinhaltet das Licht hinter der Probe Informationen auf einer Skala, die dem Ausmaß der Lichtquelle entspricht. Wird die Lichtquelle über die Probe gerastert und das transmittierte Licht detektiert, entsteht Punkt für Punkt ein Bild der Probe, das eine Auflösung besser als das Beugungslimit besitzt, wenn das Ausmaß der Lichtquelle klein genug ist. Die Schwierigkeiten bei der Umsetzung dieses Mikroskops liegen auf der Hand: Es muss eine Lichtquelle mit sehr kleinem Durchmesser hergestellt und in einem Abstand von einigen nm kontrolliert über die Probe geführt werden. Die ersten Nahfeldmikroskope mit optischen Wellenlängen wurden von Pohl *et al.* [6] und Lewis *et al.* [7] 1984 vorgestellt.

## 2.3 Das Konzept des Nahfeldes

Die Idee von Synge funktioniert, da sich die Probe im Nahfeld der Lichtquelle befindet. Um dieses anschaulich zu erklären, wird im folgenden ein Konzept des Nahfeldes ausgearbeitet, indem der Streuprozess von Licht an zwei atomaren Teilchen untersucht wird. Die beiden Teilchen,  $A$  und  $B$ , sind isolierte elektronische Systeme und haben während des Streuprozesses eine elektromagnetische Wechselwirkung untereinander. Die Wechselwirkung

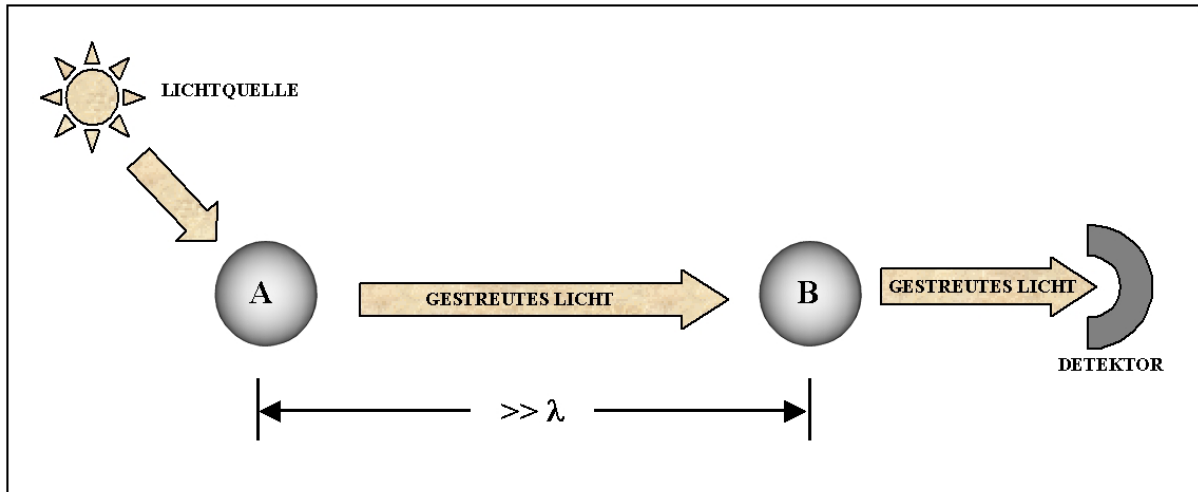


Abb. 2.2 Schema des optischen Fernfeldes

hängt vom Abstand der beiden Teilchen ab und kann nach M. Ohtsu [8] in drei optische Bereiche – *fern*, *nah* und *benachbart* – unterteilt werden.

In einem optischen Fern-System (Abb. 2.2) sind *A* und *B*, im Vergleich zur Wellenlänge des Lichtes, weit voneinander entfernt ( $d \ll \lambda$ ). In diesem Fall beschreiben zwei unabhängige Streuprozesse den gesamten Prozess. Zunächst werden Photonen an Teilchen *A* gestreut, von dem dann Photonen zu Teilchen *B* gelangen und dort ebenfalls gestreut werden. Entscheidend für die Trennung der beiden Streuprozesse ist, dass das Photon zwischen Teilchen *A* und *B* ein reales Photon ist und somit die Dispersionsrelation erfüllt.

Zwei benachbarte Teilchen (Abb. 2.3) mit nahezu keinem Abstand befinden sich fortdauernd im Einfluss der *van der Waals-Wechselwirkung*. Somit können beide Teilchen als ein gemeinsames molekulares Teilchen betrachtet werden, um das Verhalten im Streuprozess zu beschreiben.

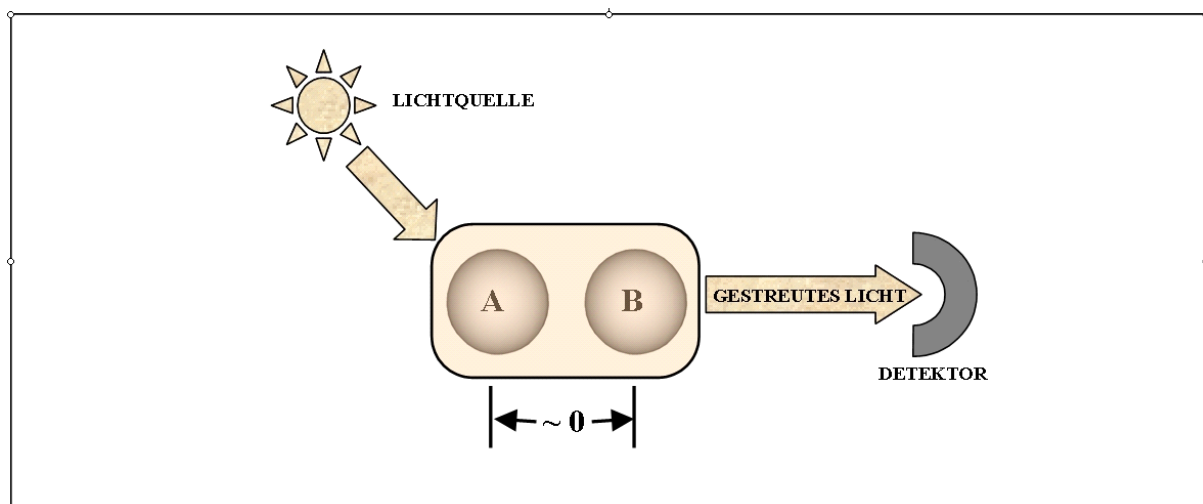


Abb. 2.3 Schema von benachbarten Teilchen

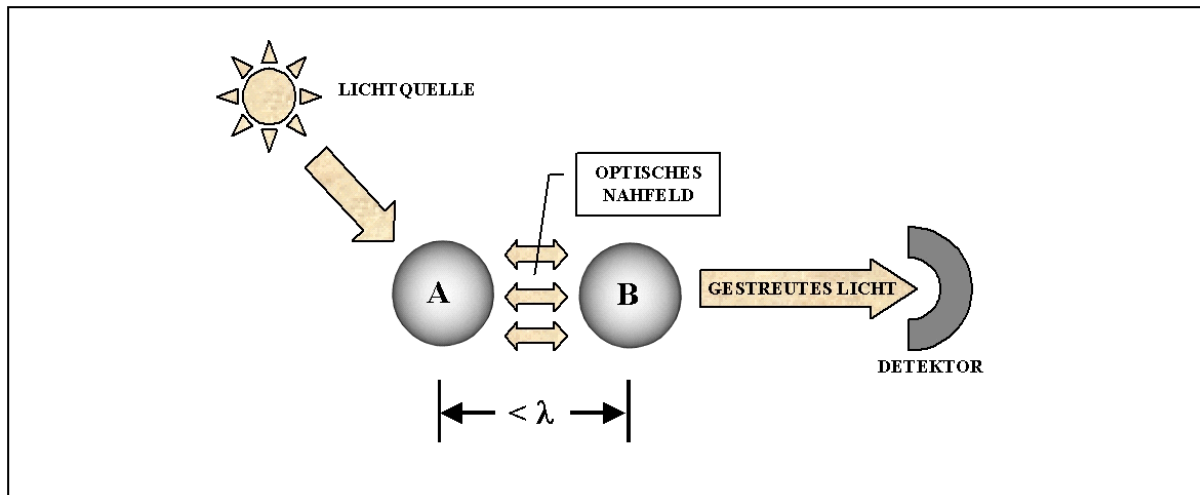


Abb. 2.4 Schema des optischen Nahfeldes

Im Bereich des optischen Nah-Systems (Abb. 2.4) liegt eine Distanz zwischen den Teilchen, die kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist, aber keine intrinsische Wechselwirkung wie im Fall der benachbarten Teilchen zulässt. Ein an Teilchen *A* gestreutes Photon wird an Teilchen *B* gestreut, bevor das Photon richtig „geboren“ (Keller [9]) ist. Das Entstehen des Photons wird mathematisch durch die Summe von propagierenden und nicht propagierenden beziehungsweise evaneszenten Feldern beschrieben. Ebenso spielen bei dieser geringen Entfernung Rückstreuungsprozesse eine entscheidende Rolle. D.h. die Wechselwirkung der beiden Teilchen kann durch ein *optisches Nahfeld* mit evaneszenten Feldern und Mehrfachstreuung charakterisiert werden. Das evaneszente Feld ist stark um das Teilchen *A* lokalisiert und bewirkt somit im optischen Nahfeldmikroskop eine Auflösung besser als  $\lambda/2$ .

Eine konkretere Vorstellung von den Feldern, die im optischen Nahfeld relevant sind, ergibt sich aus dem Bild eines mit der Frequenz  $\omega$  strahlenden Punkt-Dipols. Dieser illustriert anschaulich die ausgehenden elektrischen Felder einer mikroskopischen Lichtquelle. Ein Ausdruck für diese Felder für den Ort  $r > 0$  und mit dem Ursprung des Dipols bei  $r = 0$  ist

$$\vec{E}(r) = -\frac{k_0^2}{\epsilon_0} \vec{G}_0 \cdot \vec{p}$$

Gl: 2.5

mit dem elektrischen Dipolmoment  $\vec{p}$ , dem Betrag des Wellenvektors  $k_0 = \frac{\omega}{c}$  und

$$\vec{G}_0(r) = \frac{\exp(ik_0 r)}{4\pi r} \left[ \vec{I} - u_r u_r - \left( \frac{i}{k_0 r} + \frac{1}{k_0^2 r^2} \right) (\vec{I} - 3u_r u_r) \right].$$

Gl: 2.6

$\tilde{\mathbf{G}}_0$  ist nicht der Green'sche Tensor 2.Stufe, sondern eine abweichende Form, die bei  $r = 0$  nicht definiert ist [10, 11]. Ferner bezeichnet  $\tilde{\mathbf{I}}$  die Einheitsmatrix in der Form:  $\tilde{\mathbf{I}} = u_x u_x + u_y u_y + u_z u_z$ . Im Fernfeld verhält sich dieser Term wie das propagierende Feld eines oszillierenden Dipols, welches mit  $1/r$  abnimmt. Dieser Term trägt als einziger zur Energieabstrahlung des Dipols bei. Im Nahfeld nimmt der führende Term mit  $1/r^3$  ab und entspricht dem Verhalten eines statischen Dipols, welcher keine propagierenden, sondern nur evaneszente Felder besitzt. Die Lokalität des Nahfeldes ist die Voraussetzung für eine gute Auflösung des Nahfeldmikroskops.

Wird an dieser Stelle noch einmal auf die Überlegung mit der Unschärferelation eingegangen, dann lässt sich feststellen, dass die Unschärferelation eine beliebig kleine Ortsauflösung  $\Delta r_i$  zulässt – dies aber eine große Unschärfe des Wellenvektors  $\Delta k_i$  impliziert:

$$\Delta k_i \geq \frac{1}{\Delta r_i}; \quad i = x, y$$

Gl: 2.7

Wird die Unschärferelation für Beugung an einer Blende betrachtet, deren Durchmesser wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Lichts  $\lambda$  ist, dann ergibt sich für die Ortsunschärfe  $\Delta r_i$ :

$$\frac{1}{\Delta r_i} \gg \frac{1}{\lambda} = \frac{k}{2\pi}$$

Gl: 2.8

Dies in Gleichung (Gl: 2.7) eingesetzt zeigt, dass die Unschärfe des Wellenvektors wesentlich größer als der Betrag des ursprünglichen Wellenvektors  $k$  der ebenen Welle ist

$$\Delta k_i \gg k,$$

Gl: 2.9

deren anfängliche Ausbreitungsrichtung in  $z$ -Richtung zeigt. Demnach kann der Wellenvektor nach der Beugung eine Komponente in  $x$ - oder  $y$ -Richtung besitzen, die größer als der Betrag des ursprünglichen Wellenvektors  $k$  ist. In diesem Fall interpretiert Courjon *et al.* [12] die Komponente des Wellenvektors in  $z$ -Richtung als imaginär ( $k_z^2 < 0$ ), damit die Gleichung

$$k_x^2 + k_y^2 + k_z^2 = k^2$$

Gl: 2.10

erfüllt bleibt. Dieser Wellenvektor mit der imaginären  $z$ -Komponente bezeichnet ein

evaneszentes Feld. Das heißt aber nicht, dass das gesamte Feld hinter der Blende ausschließlich evaneszent ist, es besteht vielmehr aus einem evaneszenten und einem propagierenden Anteil – wie es typisch für ein optisches Nahfeld ist.

Der Zusammenhang von beiden Anteilen wird in einem ähnlichen Prozess deutlich, der von Keller [9] theoretisch behandelt wurde: Ein Atom emittiert ein Photon nicht instantan, sondern das Atom induziert ein evaneszentes und ein propagierendes Feld um sich herum, bis das Photon endgültig „geboren“ ist und nur noch ein propagierender Anteil existiert. Im Nahfeldmikroskop wird das Photon, bevor es geboren ist, gestreut, d.h. beide Anteile spielen im Streuprozess eine Rolle. Wie ein ungeborenes Photon konkret gestreut wird, entzieht sich bislang den theoretischen Überlegungen. Es ist nur bekannt, dass dieses Problem selbstkonsistent gelöst werden muss, weil Rückstreuprozesse entscheidend sind.

## 2.4 Die verschiedenen Anordnungen der Nahfeldmikroskope

Wie die Überlegung des Streuprozesses aus Paragraph 2.3 zeigt, setzt ein optisches Nahfeldmikroskop weder eine Lichtquelle noch einen Detektor in unmittelbarer Nähe der Probe voraus. Von Bedeutung ist nur ein Streukörper, der sich im Nahfeld der Probe befindet, und das Streuverhalten der Probe verändert. Auf diese Weise funktioniert das *Apertureless-SNOM*, vorgeschlagen u. a. von Specht *et al.* [13] und von van Hulst *et al.* [14]. Wie Abb. 2.5 zeigt, dient eine Spitze als Streukörper im Nahfeld der Probe. Das Licht wird von dieser Spitze und dem Bereich der Probe direkt unter der Spitze in

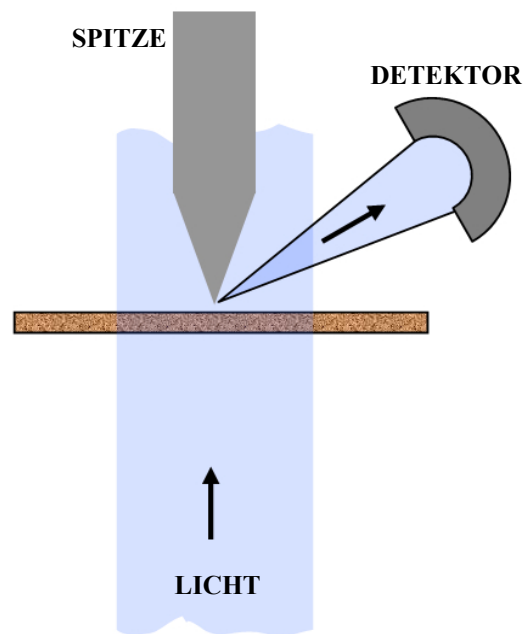


Abb. 2.5 Apertureless-SNOM

einem Nahfeldprozess gemeinsam gestreut und im Detektor nachgewiesen. In den Detektor gelangen auch viele Photonen, die nicht in dem Bereich direkt unter der Spitze gestreut werden; diese bewirken ein hohes Hintergrundsignal. Um die Photonen aus dem

Nahfeldprozess auszusondieren, wird die Höhe der Spitze über der Probe moduliert und das Detektorsignal mit Lock-In-Technik ausgewertet. Ein Scannen der Spitze über die Probenoberfläche generiert ein Bild der Probe.

Ein anderer Aufbau wurde in den Achtzigern von unterschiedlichen Arbeitsgruppen vorgeschlagen [15,16,17]. Die Idee ist analog dem eines Tunnelmikroskops (STM), nur dass anstelle von Elektronen Photonen über eine Potentialbarriere tunneln. Daher ist diese Anordnung in der Literatur als *PSTM* (Photon Scanning Tunneling Microscope) bekannt. Dieses Mikroskop basiert auf dem Effekt der frustrierten Totalreflexion: Ein Lichtstrahl der an einer Seite eines Prismas total reflektiert wird, bewirkt an dieser Seite evaneszente Felder außerhalb des Prismas. Ein zweites Prisma, welches sich innerhalb der evaneszenten Felder aufhält, veranlasst, dass ein Teil des Lichtes nicht mehr reflektiert wird, sondern geradlinig in das zweite Prisma weiterläuft. Beim PSTM ersetzt eine Spitze das zweite Prisma und erzeugt Streulicht im evaneszenten Bereich der Probe, die auf dem ersten Prisma aufgebracht ist (Abb. 2.6). Ein Problem dieser Anordnung ist, dass das Licht parallel zur Oberfläche verläuft, während es reflektiert wird. Deshalb sind Interferenzen des evaneszenten Feldes entlang der Oberfläche typisch für das PSTM und erschweren eine gute Auflösung der aufgenommenen Bilder.

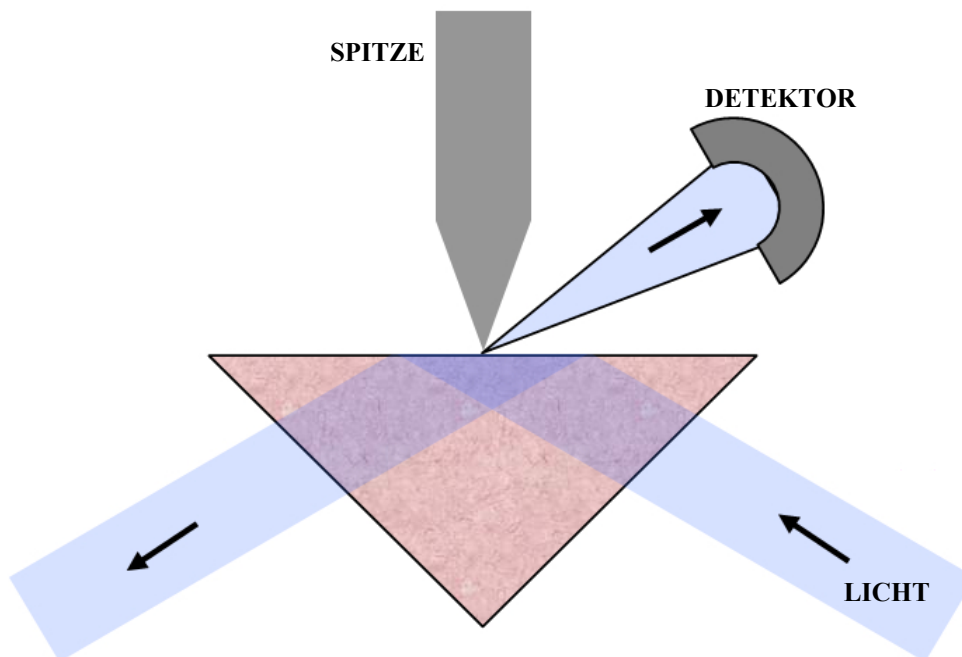


Abb. 2.6 PSTM – Photon Scanning Tunneling Microscope

Eine dritte Möglichkeit entspricht im Wesentlichen der Idee von Synge (Abschnitt 2.2). Eine Nano-Blende (Apertur) erzeugt das Nahfeld, welches durch die Probe verändert und anschließend im Fernfeld gemessen wird. Der umgekehrte Strahlenverlauf ist ebenfalls realisierbar (siehe Abb. 2.7): Ein Laser beleuchtet die Probe von hinten und eine Nano-Blende fängt das Nahfeld der Probe auf, um es zum Detektor zu führen. Diese beiden Methoden werden entsprechend als Illumination-Mode und Collection-Mode eines Apertur-SNOMs bezeichnet. Die Kombination aus beiden Möglichkeiten ist das Reflection-Mode-SNOM.

Als erste berichteten Ash und Nicholls [18] 1972 von einem Nahfeldmikroskop im Mikrowellenbereich. Sie verwendeten einen Aufbau mit einer Blende und erreichten bei einer Wellenlänge von  $\lambda = 3\text{cm}$  eine Auflösung von  $\lambda/60$ . Dieses Experiment vor Augen und mit den Erfahrungen der Tunnelmikroskopie haben Pohl *et al.* [6] im Jahr 1984 das erste *optische* Nahfeldmikroskop realisiert. Inzwischen ist ein großes Problem in der Nahfeldmikroskopie – die Abstandregelung zwischen Apertur und Probenoberfläche – gelöst worden: Die Nano-Blende kann mit Hilfe des Scherkraft-Mechanismus (Kapitel 5) oder auch durch andere

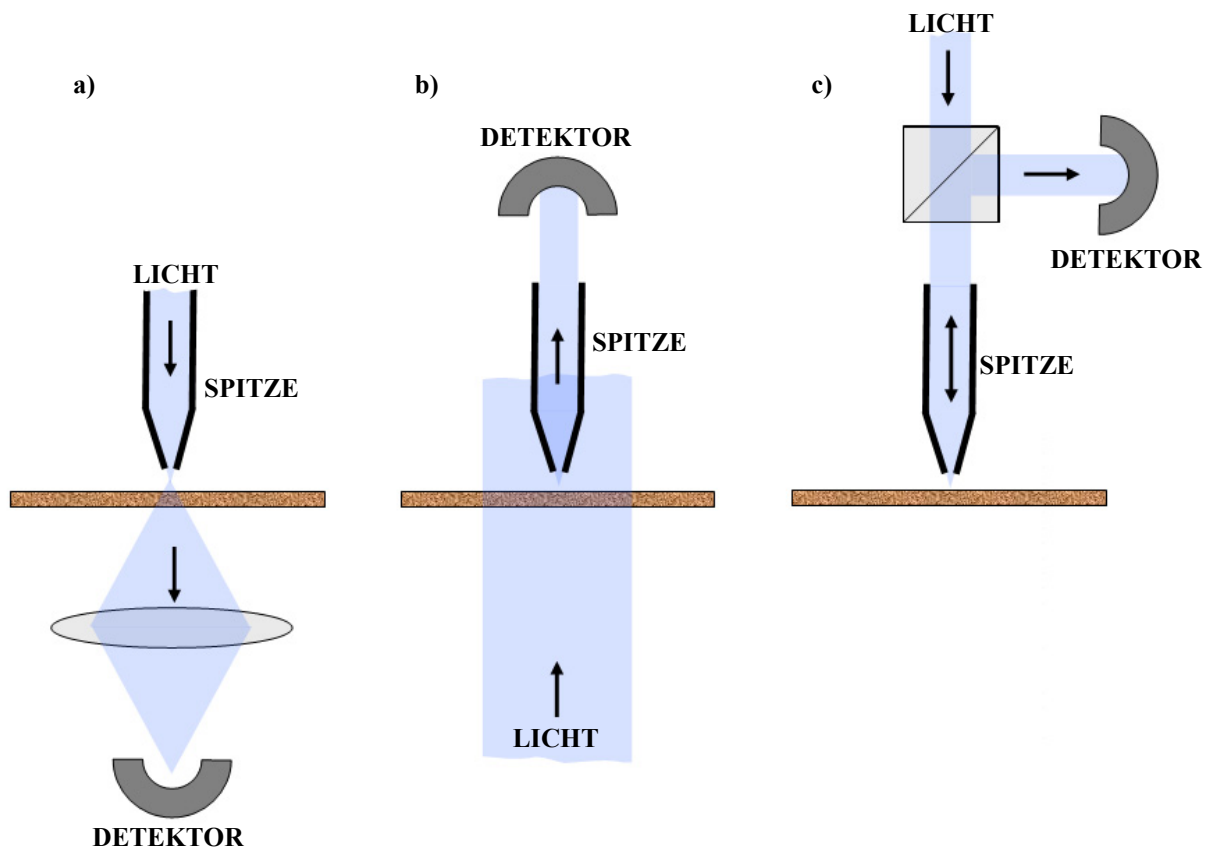


Abb. 2.7 Apertur-SNOM betrieben als : a) Illumination-Mode, b) Collection-Mode und c) Reflection-Mode.

Methoden sehr gut auf einen konstant kleinen Abstand zur Probe gehalten werden. Diese Abstandsregelung erzeugt zusätzlich zum optischen Bild ein Abbild der Topographie der Probe, welches bei der Interpretation des optischen Bildes sehr von Vorteil ist.

Die größte Herausforderung in der Nahfeldmikroskopie bleibt damals wie heute die Herstellung von geeigneten Nano-Blenden (Kapitel 4). Häufig werden aus Single-Mode-Glasfasern Nano-Blenden bzw. SNOM-Spitzen angefertigt, indem die Fasern entweder zu Spitzen gezogen oder geätzt werden. Ein anschließendes Bedampfen der Spitzen bewirkt, dass seitlich auf den Glasfaserspitzen ein Aluminiumfilm entsteht und nur an der äußersten Spitze der Glasfaser – durch eine Schattenbildung im Aufdampfprozess – eine Apertur entsteht. Diese Technik erlaubt die Herstellung von Aperturen bis zu einem Durchmesser von 50nm.

## **2.5 Der Kontrast in der Nahfeldmikroskopie**

Alle Eigenschaften des Lichts, welche in der klassischen Mikroskopie als Kontrast eingesetzt werden, sind auch dem Nahfeldmikroskop zugänglich – und dies macht die Nahfeldmikroskopie so interessant.

Eine Eigenschaft des Lichtes ist die Intensität, diese wird bei Messungen ausgenutzt, bei denen die lokale Transmission der Probe untersucht wird. Dabei bestimmen nicht nur Absorption und Rückstreuungsprozesse die Transmission, sondern auch die Richtung des gestreuten Lichts ist entscheidend. So können in einer typischen SNOM-Anordnung nur die Photonen den Detektor erreichen, die von der Probe nicht zu stark aus ihrer Ausgangsrichtung abgelenkt werden. Dies impliziert ferner, dass alle ungestreuten Photonen vom Detektor gezählt werden und ein Hintergrundsignal erzeugen, welches unter Umständen einen schlechten Kontrast bewirkt, wenn das Verhältnis von gestreuten zu ungestreuten Photonen klein ist.

Anders sieht es in Experimenten mit der Wellenlänge des Lichtes als zusätzlicher Kontrast aus. Zum Beispiel bei Fluoreszenzmessungen misst der Detektor nur das fluoreszierte Licht und das Hintergrundlicht, welches die Probe anregt, wird von einem Filter abgeschirmt. Insbesondere bei spektroskopischen Untersuchungen bewirkt die Wellenlänge des Lichtes nicht nur eine Kontrasterhöhung, sondern ermöglicht ebenfalls den Zugang zu weiteren Informationen der Probe.



Die Polarisation ist eine weitere Kontrastmöglichkeit im Nahfeldmikroskop. Sie kommt zum Einsatz, um die Drehung der Polarisationsrichtung durch eine Probe zu untersuchen, wie es beispielsweise mit einer magnetischen Probe beim Kerr-Effekt auftritt. Die Polarisation ist auch entscheidend, wenn Moleküle nur mit einem Dipolmoment in Polarisationsrichtung separat angeregt werden sollen.

Als letzte Eigenschaft des Lichtes ist die Phase zu nennen. Diese wird inzwischen bei Interferenzmessungen [19] ebenfalls als Kontrast eingesetzt.

Die Existenz einer Phase zeigt, dass das optische Nahfeld nicht als reines statisches Dipolfeld interpretiert werden darf, sondern auch die anderen Terme des strahlenden Punkt-Dipols (Gl: 2.6) berücksichtigt werden müssen – und zur guten Auflösung des Nahfeldmikroskops beitragen.

Die Interpretation der Transmission durch eine Probe ist ebenfalls nicht trivial, da das Konzept des optischen Index im Nahfeld nicht in jedem Fall adäquat ist. Ein sehr kleiner Körper reflektiert das Licht nicht, wie es die dielektrische Konstante beschreibt, sondern streut das Licht. Der entscheidende Vorgang im Nahfeld ist somit der Streuprozess, wie es im Abschnitt (2.3) diskutiert wurde.

## **2.6 Die Anwendungsgebiete des Nahfeldmikroskops**

Aufgrund der vielfältigen Kontrastmethoden (Abs.: 2.5) und der unterschiedlichen Anordnungen der Nahfeldmikroskope (Abs.: 2.4) gibt es eine Vielzahl von Experimenten, die auf der Basis des optischen Nahfeldes realisiert werden können. Um einen Eindruck zu geben, wie vielfältig und unterschiedlich diese Experimente sein können, folgt eine Aufstellung aus den Anwendungsgebieten des Nahfeldmikroskops:

- Fluoreszenzmessungen von Biologischen Proben [20]; bei diesen Experimenten werden häufig die GFP (Grenn Fluorescent Protein) zum markieren der biologischen Probe herangezogen (Fluorescence in situ hybridisation (FISH) [21])
- Das Fluoreszenzverhalten von einzelnen Molekülen; beispielsweise um das geänderte Emissionsverhalten eines DiIC18-Moleküls in der Nähe eines metallischen Objektes nachzuweisen [22]
- Fluorescence resonance energy transfer (FRET) [23]; FRET ist ein Strahlungsfreier

Energietransport von einem angeregten Fluoreszenz-Molekül zu einem benachbarten Akzeptor-Molekül

- Spektroskopie an einer lokalen Stelle [24]
- Die Photolumineszenz von Halbleiterstrukturen; z. B. wird die lokale Lichtintensität einer LED [25] untersucht bzw. die optischen Zustände von Quantendots analysiert [26]
- Ausnutzung des Oberflächenverstärkten Raman-Effektes [27]
- Erzeugung der Zweiten-Harmonischen (SHG) durch die Symmetriebrechung an der Oberfläche [28]
- Erzeugung von Oberflächenplasmonen mit Hilfe des Nahfelds einer Nano-Blende [29]; beziehungsweise die Detektion von Oberflächenplasmonen mit Hilfe der Photon-Scanning-Tunneling-Microscopy (PSTM) [30]
- Das Ausmessen von elektromagnetischen Moden eines Resonators [31]
- Die Realisierung von femtosekundenzeitaufgelösten Experimenten mit dem optischen Nahfeldmikroskop; um beispielsweise den Ladungstransport in einzelnen Quantendrähten zu untersuchen [32]
- Analyse von magnetischen Proben, die wegen des Kerr-Effektes die Polarisationsrichtung drehen [33]
- Die Herstellung von Speichermedien mit einer sehr hohen Kapazität; unter der Verwendung von beispielsweise magneto-optischen Materialien [34]
- Das Binden von Atomen an das optische Nahfeld durch die Gradienten-Kraft [8]
- Das Steuern von chemischen Reaktionen an einer Oberfläche (Photochemie) [35]
- Das Erzeugen von Nano-Strukturen auf Oberflächen; beispielsweise indem Latexkugeln auf einer Oberfläche einem starken Laserpuls ausgesetzt werden [36]
- Phasenmessungen; z. B. in einem eindimensionalen optischen Kristall [19]

### 3 Der Aufbau des SNOMs

In dieser Arbeit ist ein optisches Nahfeldmikroskop als Apertur-SNOM konzipiert und aufgebaut worden. Wie im Abschnitt 2.4 ausgeführt, dient in dieser Anordnung eine Glasfaser Spitze als Lichtquelle, die eine sehr kleine Ausdehnung von nur ca. 50nm besitzt. Um das angestrebte Auflösungsvermögen zu erreichen, muss diese bis auf wenige nm an die Probenoberfläche herangeführt werden. Der Abstand zwischen Glasfaser Spitze und Probenoberfläche wird mit Hilfe des Scherkraft-Mechanismus kontrolliert und über eine Steuereinheit nachgeregelt. Mit dem Apertur-SNOM kann die Transmission des Lichtes durch

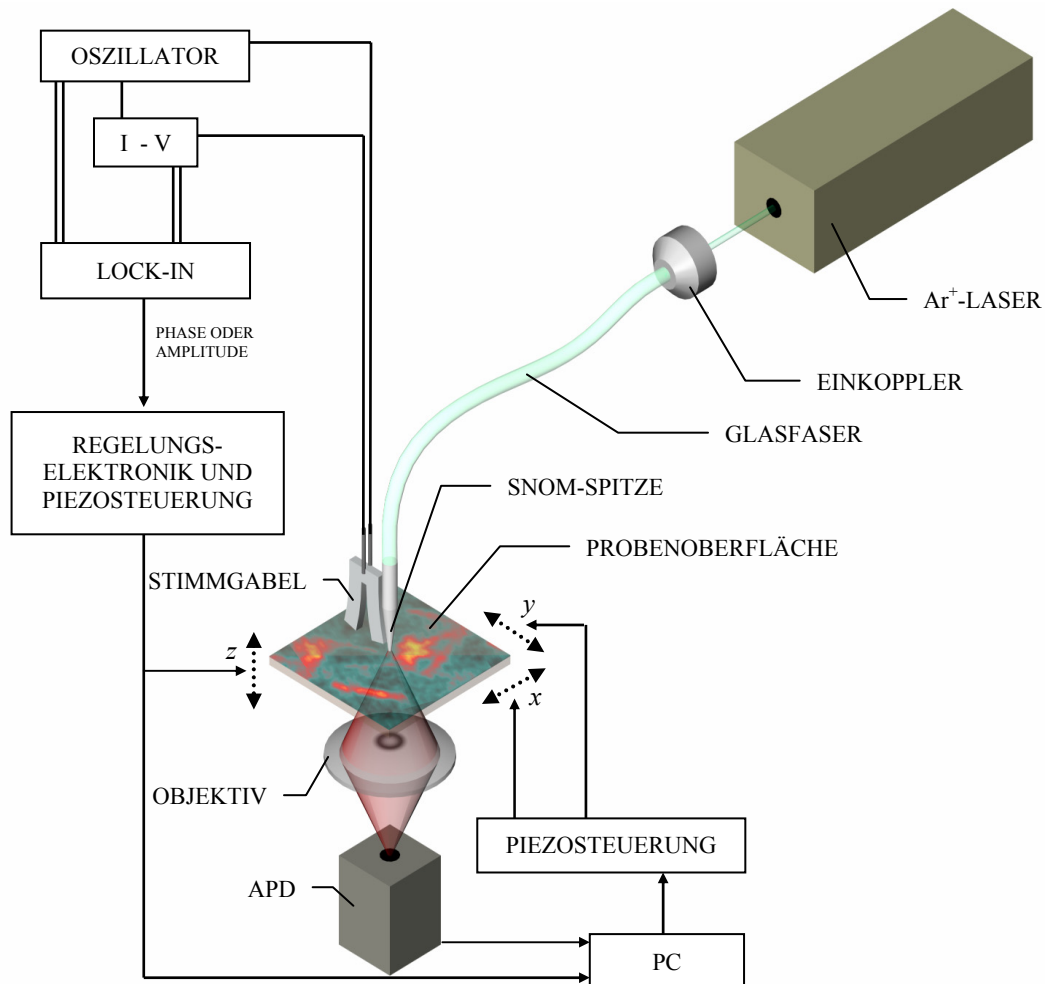


Abb. 3.1 Der Aufbau des Apertur-SNOMs. Die Glasfaserspitze ist an der Stimmgabel angeklebt und steht senkrecht auf der Probenoberfläche. Das Fluoreszenzlicht wird unter der Probe von dem Objektiv auf die APD (Avalanche-Photodiode) abgebildet.

eine Probe oder die Intensität von fluoreszierenden Strukturen auf Oberflächen untersucht werden.

### **3.1 Der Aufbau**

Das SNOM basiert auf einem invertierten Mikroskop der Firma *Zeiss* (135TV), bei dem das Objektiv unterhalb des Probenträgers angebracht ist. Ein Anschluss am Boden des Mikroskops erlaubt, dass das Licht ausgehend von der Probe nur das Objektiv und eventuelle Filter passieren muss, bis es auf den Detektor unterhalb des Mikroskops gelangt. Als Alternative ist das optische Bild über einen Spiegel und einen anderen Weg dem Betrachter zugänglich (Abb. 3.2). In dieser Einstellung kann der Betrachter die Probe mikroskopieren und für die SNOM-Messungen positionieren. Hierfür kommt das Licht aus einer separaten Kaltlichtquelle oberhalb der Probe oder von einer eingebauten Lichtquelle durch das Objektiv unterhalb der Probe. Desweiteren kann ein Laser als Lichtquelle verwendet werden, indem das Laserlicht über eine Glasfaser zum Mikroskop gelangt, ausgekoppelt wird und mit einem 50:50 Strahlteiler durch das Objektiv auf die Probe gelangt. Dies ermöglicht das Mikroskop als konventionelles Fluoreszenzmikroskop zu betreiben, wenn hinter dem Strahlteiler ein geeigneter Filter eingebracht ist. Dass dieses SNOM auch als herkömmliches Mikroskop genutzt werden kann, vereinfacht die Handhabung der Probe und der Glasfaserspitze beträchtlich. So kann die Glasfaserspitze sehr genau unter Berücksichtigung des Fokus an die Probenoberfläche angenähert werden, ohne diese zu berühren.

Eine SNOM-Messung setzt voraus, dass die Position der Spitze relativ zur Probe gerastert wird, und die Daten Punkt für Punkt aufgenommen und auf einem Computermonitor zum Bild zusammengesetzt werden. Einem Punkt dieses Bildes entspricht im Idealfall eine Messung an einer festen Position der Spitze über der Probe und ist eine Mittelung über den Bereich der Probe direkt unter der Spitze. Das Ausmaß dieses Bereiches ist für die Auflösung des Bildes verantwortlich, sofern der Abstand der aufgenommenen Punkte nicht zu groß ist. Generell gibt es zwei Möglichkeiten zu scannen: Die Probe kann unter der fest positionierten Spitze verschoben werden oder umgekehrt. Da die Position der Spitze relativ zur Optik des Mikroskops möglichst konstant sein sollte, kommt nur die Variante in Betracht, in der die Probe beim Scannen bewegt wird. Das Scannen erfolgt mit einem *x-y*-Piezotisch der Firma *PI-Physikalisch Instrumente*. Indem dieser in den Mikroskoptisch integriert wurde, kann die Probe grob mit dem Mikroskoptisch und den angebrachten Mikrometerschrauben positioniert

werden, bevor der Piezotisch die Feinjustage und das Scannen übernimmt. Der Piezotisch besteht aus nur einem Teil, in dem zwei *low-voltage* Piezoelemente eingefügt sind. Die aktuelle Länge der Piezoelemente und damit die Position des Tisches wird über zwei Kapazitäten nachgemessen, so dass über einen Regelkreis ein *closed-loop* Betrieb möglich ist. Dieser Modus verhindert nicht-gewünschte Piezoeffekte wie Drift oder Hysterese und ermöglicht eine Rastergenauigkeit von 0.5nm bei einer sehr guten Linearität. Die Bauart des Tisches ermöglicht eine äußerst genaue Übereinstimmung der Scanebene mit der *x-y*-Ebene, auch bei einer Ausschöpfung des maximalen Scanbereiches von  $100\mu\text{m} \cdot 100\mu\text{m}$ .

Die Bewegung senkrecht zur Probenoberfläche – in *z*-Richtung – wird durch drei weitere *low-voltage* Piezoelemente realisiert, die nur die Probe mit einem leichten Probenträger sowie die

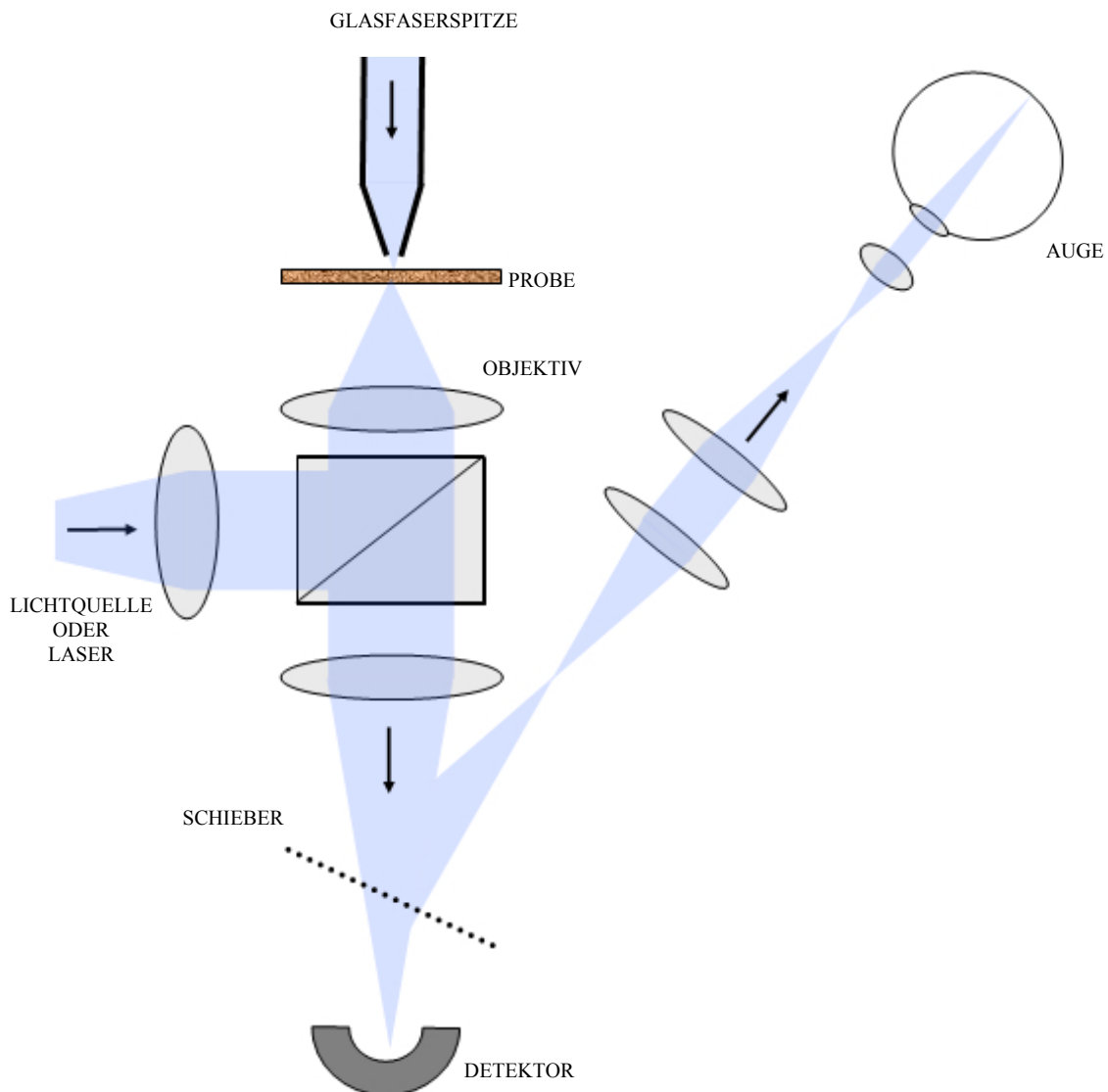


Abb. 3.2 Strahlenverlauf im Mikroskop

Probenträgerauflage ohne weitere Last bewegen. Dieser Aufbau bewirkt eine hohe Resonanzfrequenz der  $z$ -Piezoelemente von über 1kHz und ermöglicht somit eine hohe Bandbreite des Regelkreises, der den Abstand von Spitze zur Probenoberfläche steuert. Damit die Piezoelemente bei hohen Beschleunigungen keinen Zugspannungen ausgesetzt sind, wodurch sie zerstört werden können, sind sie jeweils mit einer Feder vorgespannt, die relativ weich im Vergleich zur Steifheit (analog der Federkonstante) der Piezoelemente sind. Die Piezoelemente haben laut Hersteller einen maximalen Hub von  $15\mu\text{m}$  bei einer Spannungsdifferenz von 100V. Dieser Zusammenhang von Piezohöhe zur angelegten Spannung hängt geringfügig von der mechanischen Vorspannung der Piezoelemente ab und muss in einer Messung neu kalibriert werden (Abschnitt 6.1).

Der Piezotisch wie auch die drei  $z$ -Piezoelemente arbeiten mithilfe eines Steuergerätes von PI, welches drei 10fach-Spannungsverstärker und zwei Messeinheiten zur Bestimmung der Kapazitäten des Piezotisches im *closed-loop* Betrieb beinhaltet.

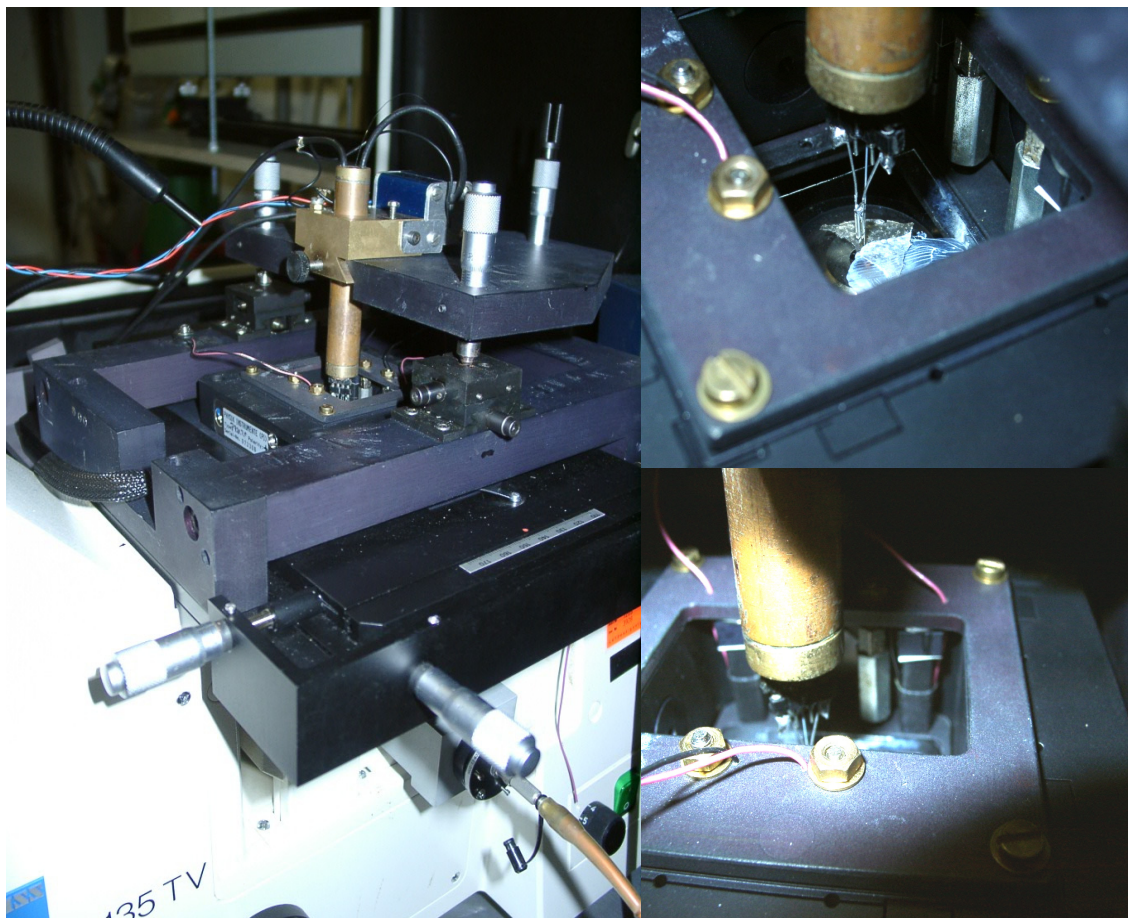


Abb. 3.3 Fotos vom SNOM-Kopf (links), einer eingebauten Probe (oben) und der  $z$ -Piezoelemente (unten).

Die Glasfaserspitze ist über eine Stimmgabel an dem SNOM-Kopf befestigt, der eine Positionierung der Spitze in jeglicher Richtung ermöglicht. Vom SNOM-Kopf aus führen drei Mikrometerschrauben auf die Basis des Mikroskops. Zwei dieser drei Auflagepunkte sind  $x$ - $y$ -Tische, die eine Verschiebung der Spitze gegenüber dem Objektiv erlauben. Die laterale Position der Spitze muss regelmäßig neu justiert werden, damit die Spitze auf den aktiven Bereich des Detektors abgebildet wird. Die Abbildung erfolgt über ein variables Objektiv, hinter dem die Lichtstrahlen parallel verlaufen, und eine weitere feste Linse, die die parallelen Strahlen auf den Detektor fokussiert. Mit dieser Architektur trifft der Fokus unabhängig vom benutzten Objektiv immer mit derselben Entfernung auf den Detektor. Zwischen den beiden Linsen kann der Reflektorschieber in einer seiner Stellungen platziert werden. Dieser umfasst den oben erwähnten 50:50 Strahlteiler, der die Benutzung des SNOMs als konventionelles Fluoreszenzmikroskop erlaubt, und zwei Befestigungen für eventuelle Kantenfilter. Zur Ausrichtung der Spitze steht ein Objektiv (Zeiss 10x/0,25) mit 10facher Vergrößerung zur Verfügung; die Messungen selber wurden ausschließlich mit einem Objektiv mit 40facher Vergrößerung durchgeführt (Zeiss 40x/0,50 korr Ph2).

Das SNOM steht auf einer Granitplatte mit einem Gewicht von ca. 500kg, die von pneumatischen Beinen (Newport Stabilizer I-2000 series) getragen wird. Diese bilden eine weiche Feder, so dass das gesamte System eine Resonanzfrequenz von unter 2Hz besitzt. Eine eingebaute Dämpfung veranlasst, dass angeregte Schwingungen typischerweise nach 1.5sec abgeklungen sind – sofern die Frequenz der Schwingung nicht zu langsam ist. Als zusätzliche Dämpfung liegen Viton-Ringe zwischen den Auflagepunkten des SNOMs auf dem Granittisch. Das gesamte SNOM ist von einer Box umgeben, die verhindert, dass Licht, Schall oder andere Luftbewegungen die Messungen stören können.

### 3.2 Der optische Weg

Als Lichtquelle wurde ein  $\text{Ar}^+$ -Laser benutzt; das Modell *165 Ion Laser* mit der Spannungsversorgung *265 Power Supply* der Firma *Spectar-Physics*. Im Resonator dieses Lasers liegt eine Plasmaröhre, die mit Argon (Ar) gefüllt ist. Ein hoher Strom durch diese

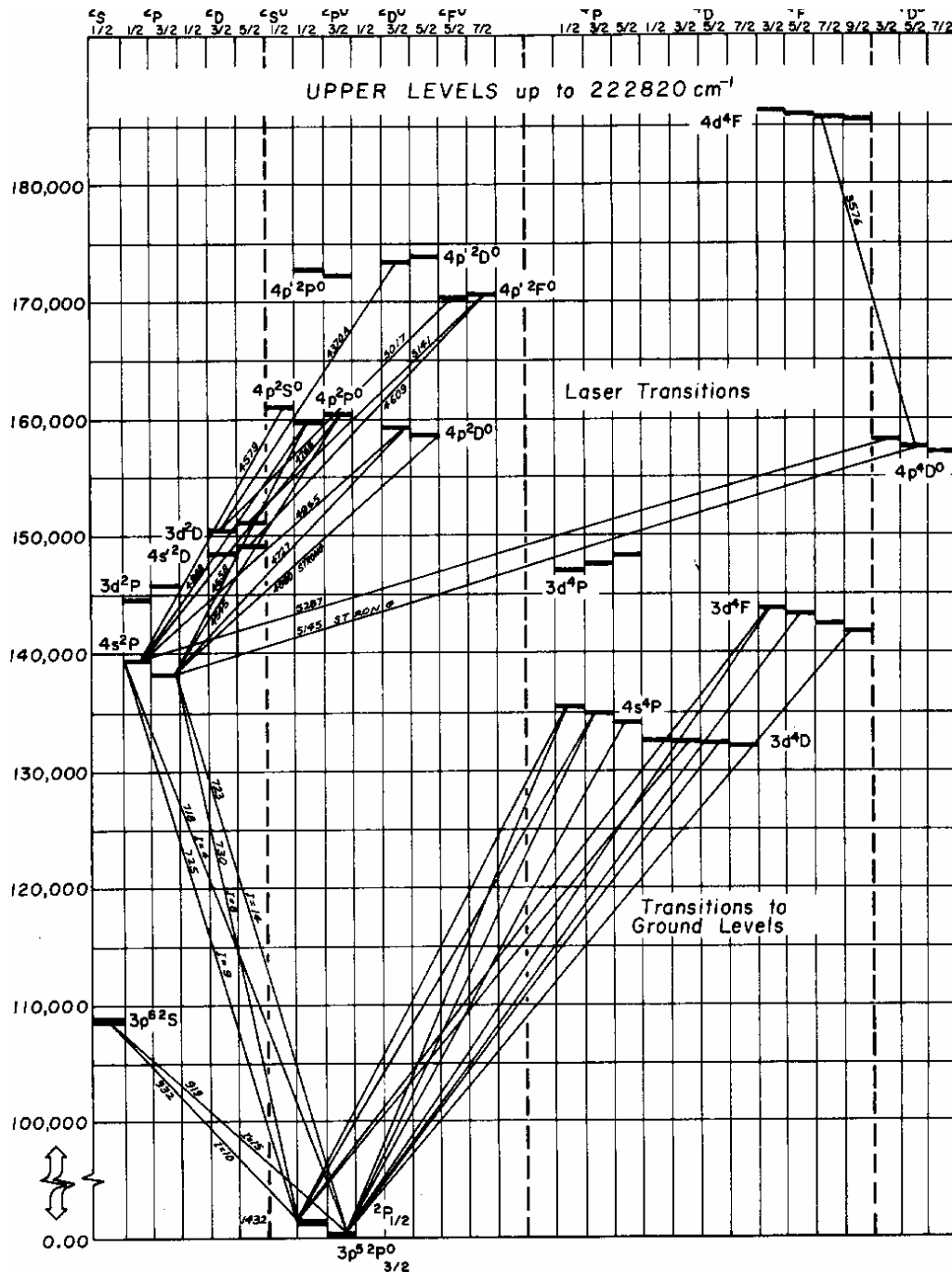


Abb. 3.4  $Ar^+$ -Laserübergänge [37].



Röhre bewirkt, dass die Ar-Atome von Elektronen stoßionisiert und höhere Energieniveaus des  $\text{Ar}^+$ -Ions angeregt werden. Für die unterschiedlichen Wellenlängen des Lasers sind die Übergänge von einigen höheren Energieniveaus auf das aufgesplittete untere Laserniveau  $4s^2P$  relevant (Abb. 3.4). Dieses besitzt eine sehr kurze Lebensdauer, so dass die Anzahl der  $\text{Ar}^+$ -Ionen in diesem Niveau klein ist – und damit die Wahrscheinlichkeit der Selbstabsorption. Ein Magnetfeld in der Plasmaröhre verhindert, dass ein Großteil der Elektronen, die den Strom generieren, an die Röhrenwand stoßen und dort für die Anregung der oberen Laserniveaus verloren gehen. Das Magnetfeld impliziert aber auch eine Zeeman-Aufspaltung der Energieniveaus und somit eine Reduzierung der Laserintensität. Die Einstellung des Magnetfeldes ist folglich ein Kompromiss zwischen Intensitätsgewinn durch optimale Anregung der oberen Laserniveaus und Intensitätsverlust durch konkurrierende Übergänge. Der Resonator hat eine Länge von ungefähr  $L=1.05\text{m}$ , die je nach ausgewählter Wellenlänge leicht variiert. Das Doppler-verbreitete  $\text{Ar}^+$ -Verstärkungsprofil hat eine Bandbreite von mehr als  $5000\text{MHz}$ , deshalb gibt es auch mit eingebautem Prisma mehr als 20 Frequenzen (Längsmoden), in denen der Laser simultan operiert. Die Differenz von benachbarten Frequenzen ist [37]:

$$\Delta f = c/2L$$

*Gl: 3.1*

Mit  $c$  als Lichtgeschwindigkeit und  $L=1.05\text{m}$  ergibt sich:

$$\Delta f = 143\text{MHz}$$

*Gl: 3.2*

Die Anzahl der simultan operierenden Frequenzen hängt davon ab, wie exakt die Resonatorlänge auf den entsprechenden Wellenlängen eingestellt ist und von der optimalen Einstellung abweicht. Diese Abweichung gibt ferner Anlass, dass neben den Differenzfrequenzen von den unterschiedlichen Laserfrequenzen weiter Summen- und Differenzfrequenzen entsprechend dieser Abweichungen existieren. Die Differenzfrequenzen haben typische Frequenzen von  $1\text{kHz}$  bis  $100\text{kHz}$ ; sie erscheinen im Photonen-zähler gewissermaßen als zusätzliches Quantenrauschen.

Die beiden stärksten Linien des  $\text{Ar}^+$ -Lasers mit den zugehörigen Leistungen sind:

514.5nm mit einer Maximalleistung von 1.7W

488.0nm mit einer Maximalleistung von 1.3W

Das eingebaute Prisma veranlasst beide Linien im Single-Line-Mode zu operieren, d.h. der Laser erzeugt nur eine der beiden Linien, aber mit den oben erwähnten benachbarten

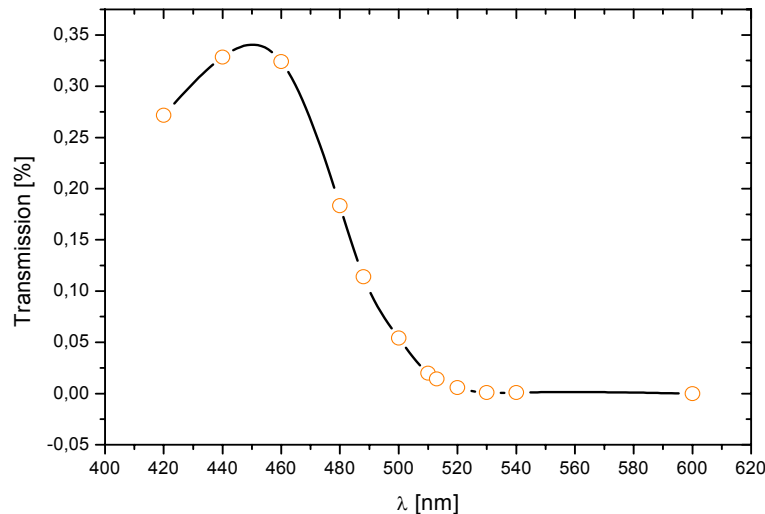


Abb. 3.5 Transmission des Blaufilters.

Frequenzen.

Die Einstellung der Quermode des Lasers in den  $TEM_{00}$ -Betrieb erfolgt über den Durchmesser einer Blende, die im Resonator integriert ist. Um nach der Warmlaufphase des Lasers eine möglichst konstante Leistung zu gewähren, sind zwei Möglichkeiten vorgesehen: Der Strom der durch die Plasmaröhre fließt wird konstant gehalten und damit annähernd die Leistung des Lasers (Current-Mode) oder die Leistung des Lasers wird über eine Photodiode nachgemessen und eventuelle Abweichungen nachgeregelt (Intensity-Mode).

Über den Strom bzw. über die Leistung ist ein relativ kleiner Leistungsbereich des Lasers einstellbar. Die Leistungen dieses Bereiches sind allerdings für SNOM-Anwendungen in jedem Fall zu groß, deshalb wurde direkt hinter dem Laser ein Graufilter in den Strahlengang eingesetzt. Zusätzlich zu der ausgewählten Wellenlänge tritt als Nebeneffekt auch längerwelliges Licht aus dem Laser, welches rötlich erscheint. Blaufilter verhindern, dass dieses Licht im Strahlenverlauf verbleibt und vor allem Fluoreszenzmessungen verfälscht. Die verwendeten Blaufilter sind Kantenfilter, die Wellenlängen unterhalb von ca. 510nm passieren lassen und höhere Wellenlängen herausfiltern (Abb. 3.5).

Im Anschluss an die Filter gelangt das Laserlicht mit einem Einkoppler (Spindler&Hoyer) in die Single-Mode-Glasfaser. Der Laser sowie der Einkoppler sind relativ nahe am SNOM-Kopf platziert, so reicht eine Gesamtlänge der Glasfaser vom Einkoppler bis zur Spitze von ca. 50cm aus. Auf diese Weise wird die Entstehung von Fluoreszenzlicht und von Raman-Frequenzen in der Glasfaser minimiert. Ein geringer Teil des eingekoppelten Laserlichtes tritt

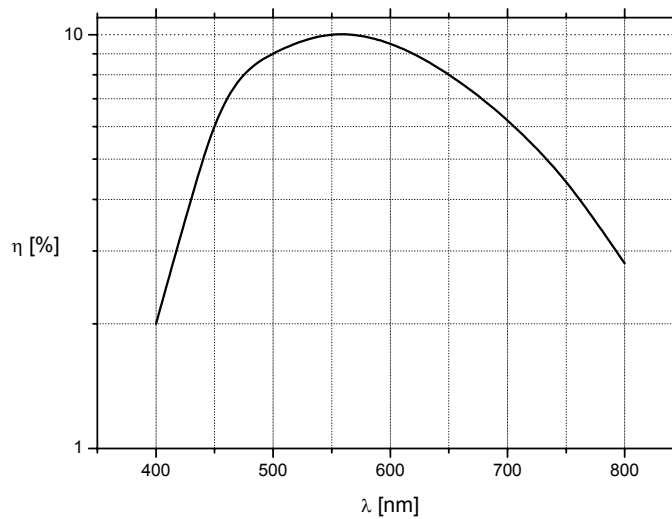


Abb. 3.6 Die Quantenausbeute  $\eta$  des Photomultipliers.

durch die Apertur der Glasfaser Spitze aus, die die Nano-Lichtquelle des Apertur-SNOMs bildet. Diese wird durch die Optik des Mikroskops auf dem lichtempfindlichen Bereich des Detektors abgebildet.

Als Lichtdetektoren wurde entweder ein Photomultiplier oder eine Avalanche-Photodiode (APD) eingesetzt; beide arbeiten im Einzel-Photonen-Betrieb. Der Photomultiplier (RCA Typ C 31000 E) ist mit einer Photokathode ausgestattet, die ihre maximale Quantenausbeute  $\eta$  von 10% bei 550nm besitzt (Abb. 3.6). Ein Photon, das ein Elektron aus der Photokathode ausschlägt, erfährt mit den 12 Dynoden eine Verstärkung

$$\mu = \delta^{12} = konst \cdot V^{12\alpha},$$

Gl: 3.3

die abhängig von der Versorgungsspannung  $V$  ist.  $\alpha$  ist eine Konstante, die üblicherweise zwischen 0.7 und 0.8 liegt. Insofern variiert die Verstärkung sehr stark mit der Versorgungsspannung und mit eventuellen Spannungsfuktuationen. Um eine Abschätzung von der Verstärkung des Photomultipliers zu bekommen, wurde der Stromverlauf im Einzel-Photonen-Betrieb über einem  $50\Omega$  Arbeitswiderstand gemessen. Dies ergab bei einer Betriebsspannung von 1800V einen Spannungspuls von -50mV Höhe und von ca. 50ns Breite. Eine Approximation des Pulses durch ein Dreieck ermöglicht eine Abschätzung der Verstärkung auf:

$$\frac{U}{2R \cdot e} dt = \frac{0,05V \cdot 5 \cdot 10^{-8}s}{2 \cdot 50\Omega \cdot 1,602 \cdot 10^{-19}C} \approx 10^7$$

Gl: 3.4

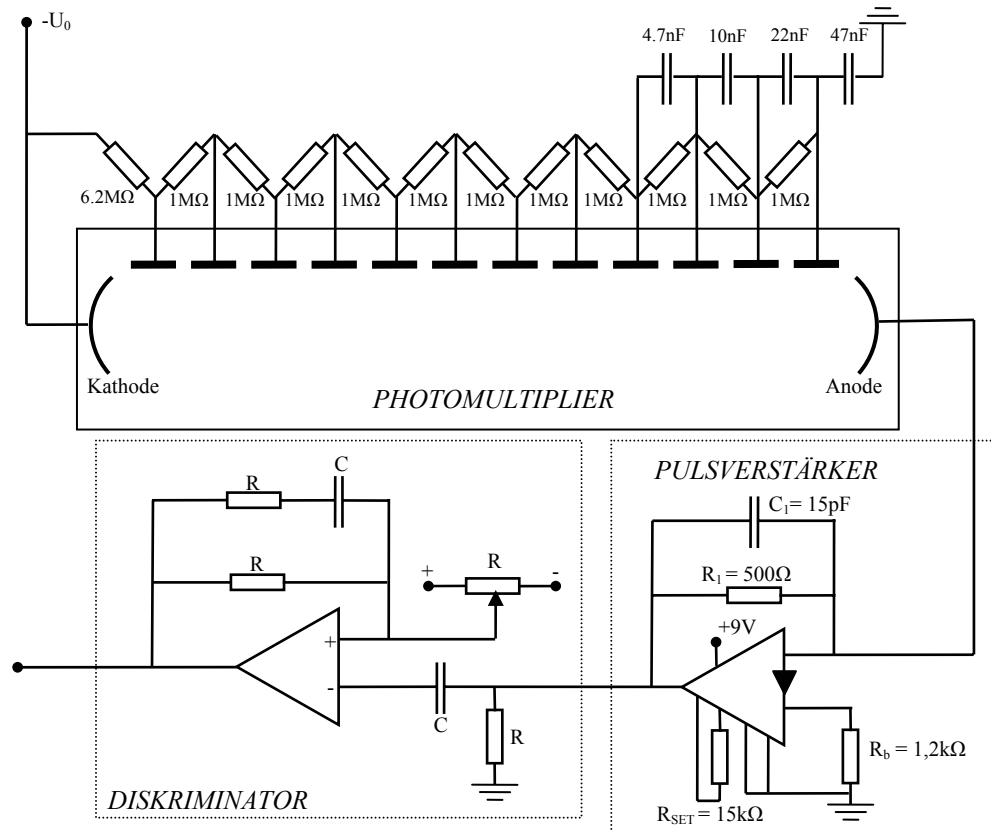


Abb. 3.7 Schaltplan des Photomultipliers, des Pulsverstärkers und des Diskriminators.

Da diese Verstärkung relativ gering ist, ist an dem Photomultiplier ein sehr schneller, programmierbarer Current-Mode-Amplifier (LM359) angeschlossen. Dieser vergrößert die Pulshöhe, ohne die Pulse in die Länge zu ziehen, und vereinfacht auf diese Weise das Zählen der Pulse. Mit der Beschaltung aus Abb. 3.7 liefert er bei einem Eingangsstrom von  $1\text{mA}$  eine Ausgangsspannung von  $0.5\text{V}$  – d.h. einen um den Faktor 10 größeren Spannungspuls als ein Eingangsstrom von  $1\text{mA}$  über den  $50\Omega$  Arbeitswiderstand (aus Gl: 3.4) ergeben würde. Der Current-Mode-Amplifier ist so ausgelegt, dass er eine Bandbreite von mehr als  $20\text{MHz}$  besitzt. Ein Diskriminator selektiert die Pulse vom Hintergrundrauschen aus und erzeugt aus diesen TTL-Pulse. Dieser besteht im Wesentlichen aus einem schnellen Komparator, der die Pulshöhe mit einer einstellbaren Diskriminatorschwelle vergleicht und je nach Ergebnis  $5\text{V}$  oder  $0\text{V}$  ausgibt. Die so entstehenden TTL-Pulse können unproblematisch im Ratemeter gezählt werden.

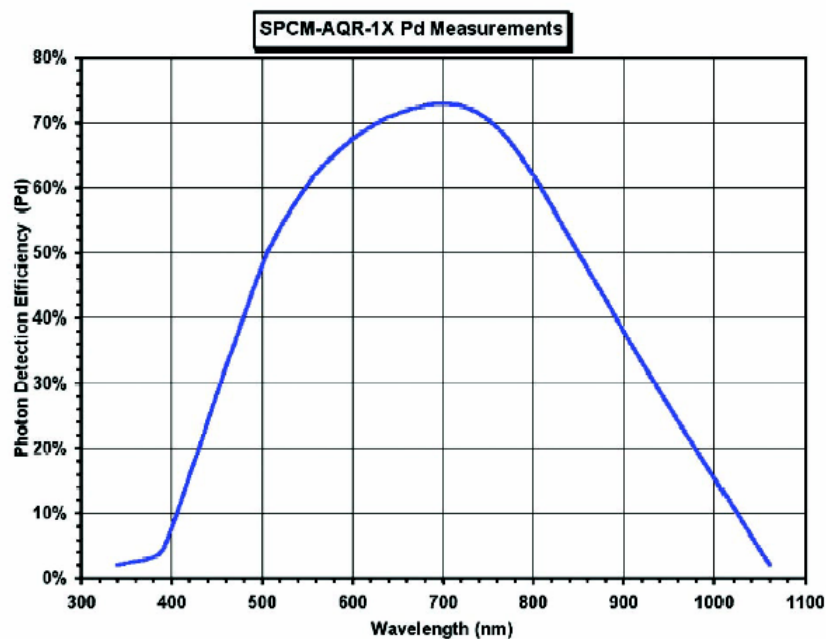


Abb. 3.8 Die Quantenausbeute  $\eta$  des SPCMs [38].

Eine wesentlich effizientere Methode, einzelne Photonen zu zählen, ist die Benutzung einer Avalanche-Photodiode (APD). Dies ist auch die Methode, die vorwiegend eingesetzt wurde – unter der Verendung eines Single-Photon-Counting-Moduls (SPCM). Das SPCM (AQ 141) stammt von EG&G und basiert auf einer Silizium-APD, die eine Quantenausbeute von bis zu 70% bei einer Wellenlänge von 630nm besitzt (Abb. 3.8). Die APD ist in diesem Modul in einer ausgeklügelten Elektronik eingebaut. Ein Photon, das auf den aktiven Bereich der APD trifft, erzeugt ein Elektronen-Loch-Paar, welches durch das sehr starke elektrische Feld im p-n-Übergang mit dem entsprechenden Vorzeichen stark beschleunigt wird, aufgrund der kinetischen Energie weitere Elektronen-Loch-Paare hervorbringt und einen Lawinenprozess auslöst. Die Elektronik bricht den Lawinenprozess aktiv ab. Damit wird die Zeit für eine Lawine möglichst gering gehalten, denn während eine Lawine im Verlauf ist kann kein weiteres Photon eine Lawine auslösen, die von der vorausgegangenen separat gezählt werden könnte. Die mit diesem aktiven Quench-Prozess [39,40] erreichte Totzeit liegt bei nur 30ns und ermöglicht eine hohe Zählrate von bis zu 10Mcounts/s, ohne dass Sättigung eintritt. Ferner beinhaltet die Elektronik ein Peltierelement, das die APD auf eine konstant niedrige Temperatur hält und somit die Dunkelzählrate auf 100counts/s beschränkt. Das SPCM gibt für jedes Photon ein TTL-like-Puls aus, der eine Höhe von 2V und eine Breite von 9ns aufweist und mit einem Ratemeter gezählt werden kann.

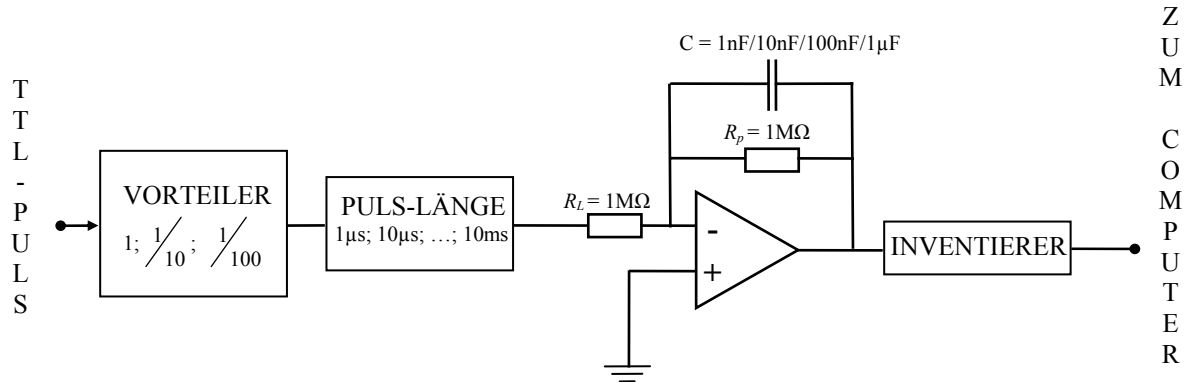


Abb. 3.9 Der Aufbau des Ratemeters.

Da die Datenaufnahme des Computers mit einem A/D-Wandler erfolgt und das Datenerfassungsprogramm ausgelegt ist, analoge Signale aufzunehmen und anzuzeigen, können die TTL-Pulse mit dem Computer nicht direkt verarbeitet werden. Deshalb wandelt ein Ratemeter (Abb. 3.9) die digitalen TTL-Pulse in ein analoges Signal um, welches der Anzahl der TTL-Pulse in einem gewählten Zeitintervall entspricht. Die Realisierung des Ratemeters basiert auf einem Mittelwertbildner. Dieser setzt sich aus einem Integrator zusammen, dessen Kapazität  $C$  sich über einen parallelen Widerstand  $R_p$  entlädt. Wenn an dem Mittelwertbildner ein Puls der Höhe  $U_E$  für die Dauer  $T$  anliegt, dann verhält sich die Ausgangsspannung  $U_A$  mit der Zeit  $t$  wie:

$$U_A(t) = \frac{-1}{R_L C} \cdot \int_0^{\tau} U_E dt' \cdot \exp\left(\frac{-t}{R_p C}\right),$$

Gl: 3.5

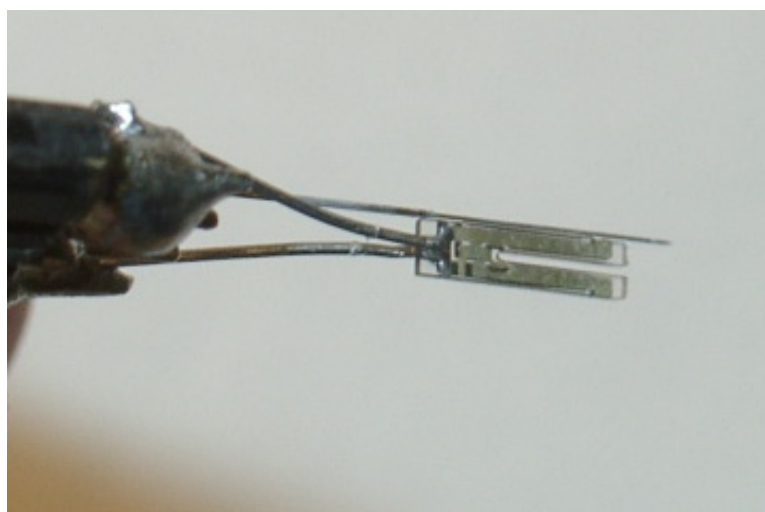
wobei gilt:  $\tau = T$  falls  $t > T$  und sonst  $\tau = t$ . Mit den verwendeten Widerständen  $R_L = 20\text{k}\Omega$  und  $R_p = 1\text{M}\Omega$  ergibt sich als Zeitverlauf für  $U_A$  ein schnelles lineares Ansteigen bis zum Zeitpunkt  $t = T$ , gefolgt von einem langsamen exponentiellem Abfall, welches aus dem Entladen der Kapazität  $C$  über den hochohmigen Widerstand  $R_p$  resultiert. Um den Zeitraum variabel zu gestalten, über den das Ratemeter mittelt, wurde eine Möglichkeit vorgesehen, die Kapazität  $C$  des Ratemeters zu verändern. Dabei ergeben identische Pulsrate immer die gleiche Ausgangsspannung – unabhängig von der eingestellten Kapazität; diese ändert ausschließlich die Zeit, in der die Ausgangsspannung auf eine Variation der Pulsrate reagiert. Um mit dem Ratemeter einen Dynamikbereich zwischen 1Hz und 1MHz zu erreichen, wurde ein Pulsstreckter sowie ein Vorteiler in das Ratemeter integriert. Der Pulsstreckter verlängert bei niedrigen Zählraten die Pulse und erhöht somit das Ausgangssignal. Der Vorteiler wird

dagegen bei hohen Zählraten eingesetzt; dieser lässt nur jeden zehnten beziehungsweise jeden hundertsten Puls passieren, so dass genügend Zeit zum Verarbeiten der Pulse bleibt.

Die Ausgangsspannung ist 10V für die maximale Zählrate des benutzten Bereiches und kann über den A/D-Wandler erfasst werden.

### **3.3 Die Abstandsregelung**

Das gute Auflösungsvermögen eines optischen Nahfeldmikroskops beruht auf dem Nahfeldeffekt und setzt einen Abstand von Probe zu Lichtquelle voraus, der wesentlich kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist. Diese Voraussetzung muss während des gesamten Scans erfüllt sein – auch wenn die Topographie der Probe stark variiert. Prinzipiell gibt es drei verschiedene Methoden, um ein SNOM-Bild aufzunehmen: Im Constant-Hight-Mode (CHM) bleibt die Probe auf einer konstanten Höhe, das heißt die *z*-Piezoelemente verändern ihre Länge nicht. Als Bedingung erfordert der CHM eine nicht zu stark variiierende Topographie und eine Rasterebene, die möglichst parallel zur Probenoberfläche liegt, so dass der Abstand über den gesamten Scanbereich relativ ähnlich bleibt. Auf jeden Fall muss gewährleistet sein, dass die Spitze nicht im Kontakt mit der Probe Schaden nimmt. Die beiden anderen Alternativen beruhen auf eine Methode, in der der Abstand als Funktion eines Messsignals nachgeregelt wird. Im Constant-Intensity-Modes (CIM) ist dieses das optische Signal der SNOM-Messung; hier wird die Intensität des detektierten Lichtes konstant gehalten. Dieser Mode funktioniert notwendigerweise nur bei Proben, die über den gesamten



*Abb. 3.10 Die Stimmgabel mit angeklebter Glasfaserspitze.*

Scanbereich eine genügend hohe Lichtintensität zum Detektor gelangen lassen – und schließt beispielsweise die Fluoreszenzmessung von einzelnen Molekülen aus. Diese Art der Abstandsregulierung garantiert keinesfalls einen konstanten Abstand; das gemessene Bild ist vielmehr eine Kombination der Topographie und der optischen Eigenschaft der Probe. Anders sieht es bei der gängigsten Methode aus: Im Constant-Distance-Mode (CDM) wird der Abstand über einen Scherkraft-Mechanismus faktisch konstant gehalten. Die Topographie und die optischen Eigenschaften der Probe können dabei durch zwei unabhängige Messsignale auf zwei Bilder separat dargestellt werden, dabei spiegelt das Scherkraft-Signal die Topographie und das Licht-Signal die optischen Eigenschaften der Probe wider.

Die Praxis zeigt jedoch, dass die beiden Signale nicht generell unabhängig voneinander sind und dass im optischen Bild Artefakte auftreten können [42, 43, 44]; denn das optische Signal hängt nicht nur von den Eigenschaften der Probe ab, sondern der Abstand zwischen Spitze und Oberfläche kann das Ergebnis der optischen Aufnahme gravierend beeinflussen [45]. Dies beruht darauf, dass auch im CDM der Abstand nicht generell konstant ist, denn die Oberfläche kann unter der Spitze, die ein Ausmaß von mehr als 50nm besitzt, durchaus variieren. Wird über einen Bereich gescannt, der optisch homogene Eigenschaften besitzt, aber in der Topographie stark variiert, so ändert sich während des Scans der Abstand und eventuell das optische Signal – ohne dass diese Änderungen auf den optischen Eigenschaften der Probe beruhen. Für diese Artefakte ist ein Widerspiegeln der Topographie in den optischen Bildern signifikant. Ebenso deuten Strukturen im optischen Bild auf Artefakte hin,

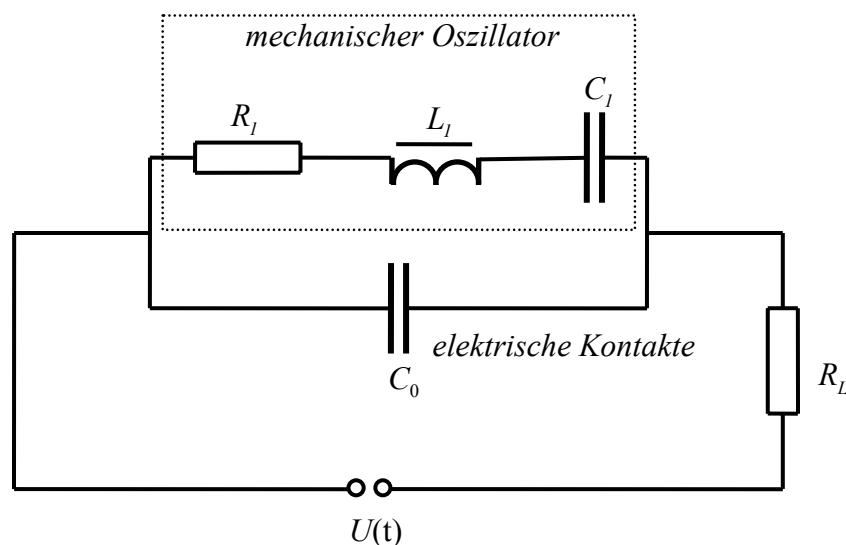


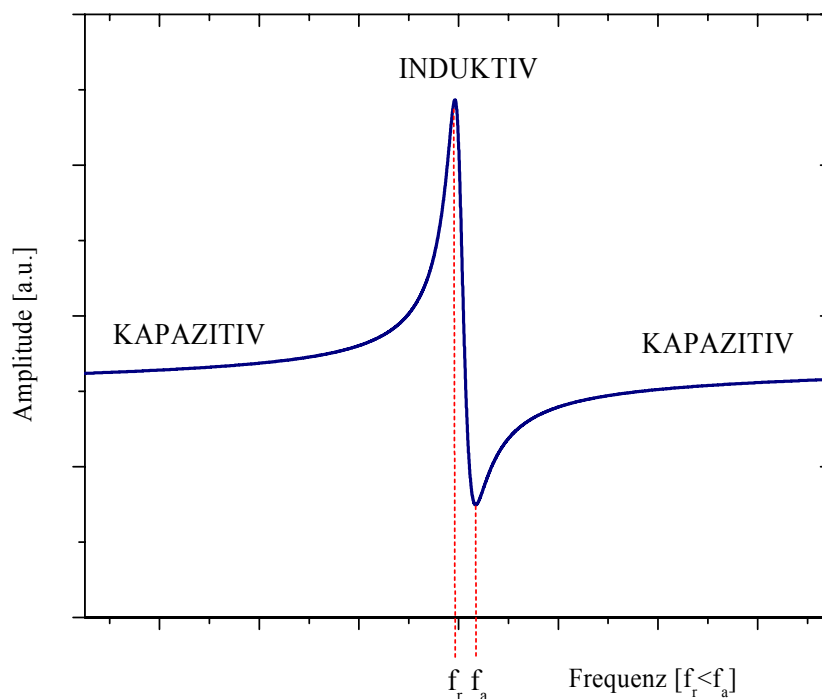
Abb. 3.11 Äquivalenter Schaltkreis einer Stimmgabel [41].



die eine Strukturgröße unterhalb des Auflösungsvermögens eines SNOMs – das bestenfalls 50nm betragen kann – besitzen. Um Topographie bedingte Artefakte auszuschließen, sollten neben Messungen im CDM zusätzlich Messungen im CHM durchgeführt und miteinander verglichen werden.

Der Abstand im CDM wird mit Hilfe des Scherkraft-Mechanismus (Shear-Force-Mechanism) gemessen, der in Kapitel 5 noch genauer diskutiert wird. Für die Scherkraftmessung wird die Glasfaserspitze mit Sekundenkleber an einem Schwingquarz bzw. an einer Stimmgabel befestigt (Abb. 3.10); diese bilden gemeinsam eine schwingende Einheit. Dominiert wird diese von den Eigenschaften der Stimmgabel, die wie ein U-förmiges Piezoelement aussieht und normalerweise als Taktgeber in Quarzuhren eingebaut ist. Die Schwingung ist symmetrisch um die Symmetrieachse der Stimmgabel.

Ein äquivalenter Schaltkreis entsprechend den mechanischen Eigenschaften der Stimmgabel ist in Abb. 3.11 dargestellt.  $C_l$ ,  $L_l$  und  $R_l$  verkörpern den Charakter der mechanischen Schwingung und  $C_0$  vereinigt die Kapazität der Quarzelektroden sowie der Zuleitungen.



*Abb. 3.12 Die Amplitude in Abhängigkeit von der anregenden Frequenz.*

Wenn eine Wechselspannung mit konstanter Amplitude an der Stimmgabel angeschlossen ist und die Amplitude des Wechselstroms über einen Vorwiderstand gemessen wird, dann ergibt sich für die Amplitude des Stroms in Abhängigkeit der Frequenz der Wechselspannung das folgende Bild (Abb. 3.12): Ausgehend von niedrigen Frequenzen steigt der Strom mit der Frequenz, da der Blindwiderstand von  $C_0$  sinkt. Sobald  $C_1$  und  $L_1$  in Resonanz sind, wird der Strom maximal; dann ist die Frequenz  $f_r$  erreicht. Die Amplitude des Stroms wird durch die beiden Widerstände  $R_1$  und  $R_L$ , die in Reihe geschaltet sind, auf einen bestimmten Wert beschränkt. Bei etwas höheren Frequenzen weist die Stimmgabel scheinbar einen erhöhten induktiven Blindwiderstand auf, der bei der Frequenz  $f_a$  mit  $C_0$  in Resonanz tritt und den Strom minimiert. Ein weiteres Anwachsen der Frequenz veranlasst den Strom entsprechend dem Verhalten der Kapazität  $C_0$  anzusteigen.

Die Glasfaserspitze, die an einem Arm der Stimmgabel befestigt ist, bewirkt, dass die Schwingung stark gedämpft wird – und dementsprechend der Widerstand  $R_1$  groß wird, was gemäß der Formel

$$Q = \frac{1}{\omega_r C_1 R_1}$$

Gl: 3.6

eine Verkleinerung des  $Q$ -Faktors der Schwingung zur Folge hat. In Zusammenhang mit der angeklebten Glasfaserspitze treten eventuell weitere Schwingungsmoden der Stimmgabel auf, die ganz ähnliche Frequenzen haben. Der  $Q$ -Faktor und die Existenz weiterer Schwingungsmoden hängen fundamental von der Art und Weise ab, wie und mit wieviel Klebstoff die Glasfaserspitze an dem Arm der Stimmgabel befestigt wird. Ein typischer Wert für den  $Q$ -Faktor ist 500. Es hat sich herausgestellt, dass es für die Scherkraftmessung am sinnvollsten ist, wenn die Glasfaserspitze mit etwas Kleber an der Längsseite des Armendes fixiert wird und ebenfalls an der Halterung, an der die beiden Kontakte der Stimmgabel angelötet sind. So können keine mechanischen Bewegungen der Glasfaser zur Spitze gelangen.

De facto wird der Strom nicht über einen Vorwiderstand sondern mittels eines  $I$ - $V$ -Konverters gemessen. Die Ausgangsspannung des  $I$ - $V$ -Konverters hängt mit dem Strom folgendermaßen zusammen:

$$U = -R \cdot I, \quad \text{mit } R = 1\text{M}\Omega.$$

Gl: 3.7

Der interne Oszillator eines Lock-In-Amplifiers erzeugt eine Wechselspannung mit einer

Amplitude von typischerweise 10mV und eine auf der Stimmgabel abgestimmte Frequenz von ca. 32kHz, die gemäß der Schaltung aus Abb. 3.13 an der Stimmgabel angeschlossen ist. Die Ausgangsspannung des  $I$ - $V$ -Konverters wird mit dem Lock-In-Amplifier bezüglich der internen Wechselspannung bestimmt. Ein schneller Ausgang (80 $\mu$ s) des Lock-In-Amplifiers gibt entweder die Amplitude oder die Phase an den Regelkreis weiter, der dann den entsprechenden Wert konstant hält. Um die Scherkraft zu messen, muss die Glasfaserspitze so nahe an die Oberfläche herangeführt werden, dass zwischen Spitze und Oberfläche eine Kraft wirkt – beziehungsweise die Schwingung der Spitze verändert wird. Dies macht sich in einer geringeren Amplitude und einer veränderten Phase des Stroms bemerkbar, was mit der eben beschriebenen Methode gemessen und konstant gehalten werden kann. Letztendlich kann die Probe mit einer konstanten Scherkraft abgescannt werden, indem die Spannung der  $z$ -Piezoelemente entsprechend nachgeregelt wird, so dass im Prinzip der Abstand von der Spitze zur Probe konstant bleibt. Auf diese Weise ergibt eine Messung der Spannung an den  $z$ -Piezoelementen die Topographie der Probe – wie dies konkret realisiert ist, wird im anschließenden Abschnitt erläutert.

### 3.4 Der Regelkreis

Die Elektronik, die den Regelkreis bildet, ist ein Eigenbau, der aus unterschiedlichen Modulen zusammengesetzt ist. Ausgehend von dem Signal am Ausgang des Lock-In-Amplifiers, welches der gemessenen Amplitude oder Phase entspricht, erfolgt zunächst eine Verstärkung (vergl. Abb. 3.13). Ein Tiefpass filtert Frequenzen über 1kHz heraus, bevor das Regelsignal mit einem Sollwert verglichen wird; dies geschieht mit einem Differenzverstärker. Der Sollwert kommt von einer separaten Einheit und kann manuell eingestellt werden. In einem weiteren Schritt wird die Differenz der beiden Signale zeitlich integriert. Die resultierende Spannung steuert über einen Verstärker die  $z$ -Auslenkung der Piezoelemente. So bewirkt jede Abweichung des Referenzsignals vom Sollwert eine Änderung der  $z$ -Piezoauslenkung, die dieser Abweichung entgegenwirkt. Daher nimmt das Referenzsignal nach kurzer Zeit den Sollwert ein und ist im Zeitmittel konstant. Die Zeitkonstante des Integrators kann verändert und so abgestimmt werden, dass der Regelkreis beim Rastern schnell auf Topographieänderungen reagiert – aber nicht in Schwingung gerät. Wie die Zeitkonstante gewählt wird, hängt von vielen Faktoren ab: Vom  $Q$ -Faktor der Stimmgabel; ob die Phase oder die Amplitude das Regelsignal bildet; wie stark der Sollwert

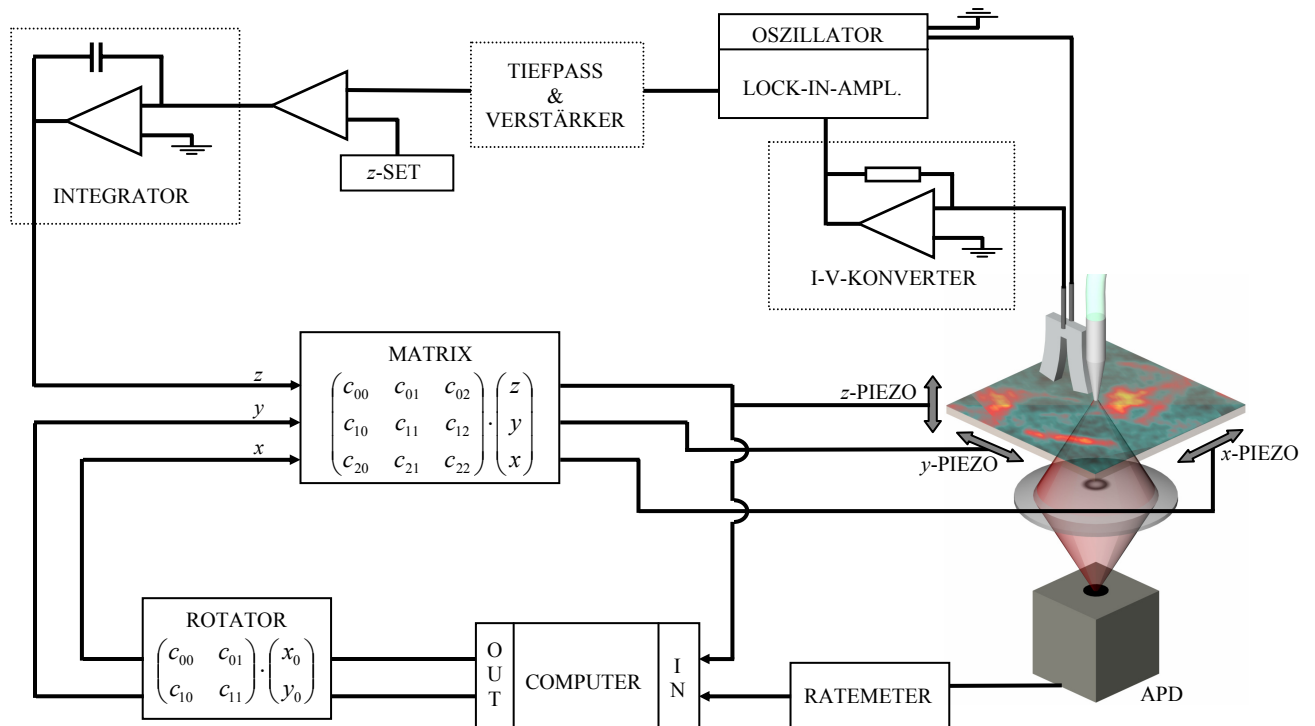


Abb. 3.13 Schaltung des Regelkreises

vom Regelsignal abweicht, wenn die Spitze vollständig zurückgezogen ist; von der Topographie der Probe und von der Scangeschwindigkeit. Ein Rechner gibt die Signale zum  $x$ - $y$ -Scan mit dem gewählten Scanbereich aus. Bevor diese Signale über den Verstärker zum  $x$ - $y$ -Piezotisch gelangen, besteht die Möglichkeit, sie mittels eines Rotators und einer Matrix zu verändern. Mit dem Rotator kann der Scanbereich bequem um vorgegebene Winkel gedreht werden. Während der Rotator nur eine Drehung im zweidimensionalen Raum zulässt, erlaubt die Matrix beliebige lineare Operationen im dreidimensionalen Raum; hier ist neben den  $x$ - und  $y$ -Signalen auch das  $z$ -Signal angeschlossen. Abgesehen von der Drehung sind weitere wichtige Aufgaben der beiden Module das Abziehen einer Ebene, wenn die Scanebene nicht parallel zur Probenoberfläche ist, und das Skalieren des Dynamikbereiches in allen drei Richtungen. Denn der Rechner ist mit einer Datenerfassungskarte ausgerüstet, die zwei 12 Bit D/A-Wandler und vier 16 Bit A/D-Wandler beinhaltet. Damit ein möglichst großer Bereich der 12 Bit ausgenutzt wird, wird bei einem Scan eines kleinen Gebietes im Datenerfassungsprogramm zunächst ein großes Gebiet eingestellt und dieser um einen entsprechenden Faktor mit der Matrix herunterskaliert. Wenn beispielsweise ein Bereich gescannt werden soll, der 1/100 des Maximalbereiches entspricht, dann ergibt der Scan mit der beschriebenen Herunterskalierung 4096 Teilschritte (=12Bit) und ohne Herunterskalierung nur 41 Teilschritte. Auch wenn die Bewegung der Piezoelemente noch elektronisch geglättet wird, so impliziert der zweite Wert einen ungleichmäßigen Scan. Eine ähnliche Überlegung gilt ganz analog für die aufgenommenen Daten, auch wenn der 16 Bit A/D-Wandler 65536 Unterteilungen entspricht.

Es können insgesamt vier Bilder aufgenommen werden, d.h. neben der Spannung, die die  $z$ -Piezoelemente steuert und die Topographie widerspiegelt, und dem optischen Signal können noch weitere Eigenschaften gemessen werden, wie beispielsweise das Fehlersignal. Dies ist die Abweichung des Regelsignals vom Sollwert. Weiterhin kann entweder die Phase oder die Amplitude des Stroms gemessen werden, je nachdem welches von den beiden Signalen nicht als Regelsignal dient. So ergibt sich ein Bild, das als Energiedissipation im Scherkraft-Mechanismus interpretiert werden kann.

Das Datenerfassungsprogramm ist von S.C. Gates *et al.* am IBM Research Center in Yorktown Heights, New York entwickelt worden und ist für die Datenerfassungskarte DT2827 von *Data Translation* ausgelegt. Es läuft unter DOS und ist bezüglich des Datentransfers optimiert. Die Darstellung von bis zu vier unterschiedlichen Bildern erfolgt auf

einem separaten Monitor, während auf dem anderen Monitor die Parameter des Scans eingestellt werden. Diese sind unter anderem: Die Scangeschwindigkeit, der Scanbereich, die Konfiguration der vier Bilder mit eventuellem Linienabzug und die Anzahl der aufgenommenen Punkte.

Um die aufgenommenen Daten zu analysieren und zu bearbeiten, standen zwei Bildbearbeitungsprogramme zur Verfügung: Das Programm SXMIMAGE der Firma CSEM und das Programm WSxM von Nanotec Electronica S. L.. Die Hauptaufgabe beider Programme ist es, die Daten auszuwerten, indem sie beispielsweise ein Linienprofil durch eine Stufenkante legen und so den Höhenunterschied ermitteln. Ferner ist es die Aufgabe, die Daten für die Darstellung vorzubereiten. Dies involviert etwa einen intelligenten Linienabzug, um eventuelle Schwankungen zwischen unterschiedlichen Linien zu korrigieren, aber ohne dass die wirkliche Strukturen der Topographie verfälscht werden, oder auch einen Ebenenabzug, der ein schiefes Abscannen der Probeoberfläche ausgleicht. Nach dem Aufarbeiten der Daten mit den erwähnten und einigen weiteren Bearbeitungsschritten, können die Daten auf verschiedene Weisen dargestellt werden: Als Helligkeitskontrast (TopView); als Schattenbild (IlluminationMode), d.h. die Daten werden rein rechnerisch als Höheninformation betrachtet, mit einer Lichtquelle beleuchtet und das Schattenbild dieser berechnet; oder als 3-D-Bild. Mit dem 3-D-Bild können auch gleichzeitig zwei verschiedene Datensätze angezeigt werden; dabei enthält die Höheninformation den einen und die Textur den anderen Datensatz. Diese Darstellung ist beispielsweise dann sinnvoll, wenn das optische Bild mit der Topographie verglichen werden soll.

### **3.5 Der QAD-Detektor**

Die tatsächliche Auslenkung der Piezoelemente ist nicht exakt durch die angelegte Spannung bestimmt, da Effekte wie Drift, Hysterese und Nicht-Linearität einen Fehler erzeugen. Im Gegensatz zum  $x$ - $y$ -Tisch, in dem die Auslenkungen der integrierten Piezoelemente mit Kapazitäten nachgemessen werden, enthalten die  $z$ -Piezoelemente keine *closed-loop* Vorrichtung. Damit aber die Nichtlinearität bei großen Topographieänderungen das Bild nicht verfälscht, wurde ein QAD-Detektor integriert. Dieser ist insbesondere dann sinnvoll, wenn hohe Stufenkanten der Größenordnung  $1\mu\text{m}$  untersucht und der Höhenunterschied exakt bestimmt werden soll. Die Realisierung ähnelt dem Prinzip eines Kraftmikroskops, wo die Auslenkung des Cantilevers optisch nachgemessen wird. Der QAD-Detektor setzt sich aus

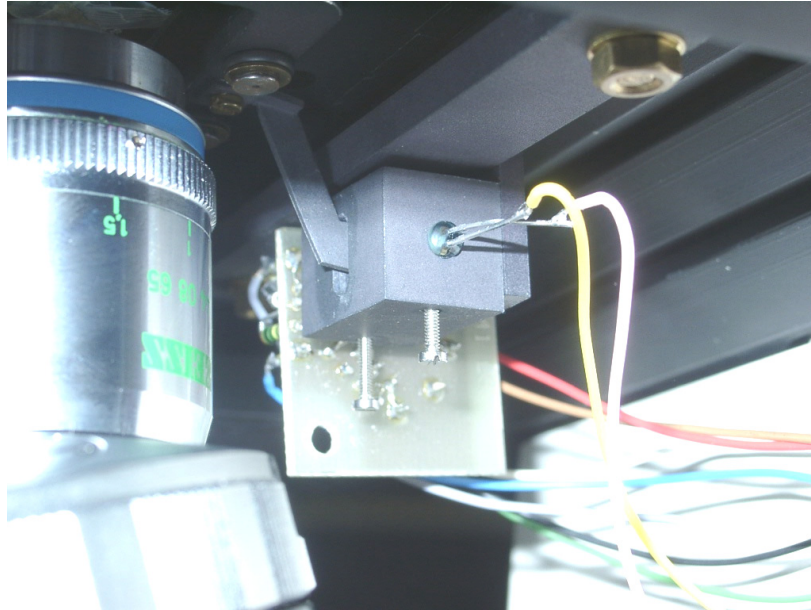


Abb. 3.14 Der Quadrantendetektor (QAD-Detektor) mit der Leuchtdiode (vorne), Blende (seitlich) und den I-V-Konverter (im Hintergrund).

einer Infrarotleuchtdiode, einer Blende und einem Quadrantenphotodetektor zusammen. Der Quadrantenphotodetektor besteht aus vier sehr nah beieinander liegenden Photodioden, die aber dennoch elektronisch unabhängig voneinander sind. Die drei Komponenten sind gerade so angeordnet, dass das Licht von der Leuchtdiode durch die Blende fällt und sich gleichmäßig auf alle vier Photodioden aufteilt. Jede Positionsänderung der Blende ergibt somit eine asymmetrische Verteilung des Lichtes auf den Quadranten und kann wie folgt gemessen werden: Jede Photodiode erzeugt proportional mit dem auftreffenden Licht einen Photostrom, der in unmittelbarer Nähe der vier Dioden mit einem  $I$ - $V$ -Konverter in eine Spannung umgewandelt wird; das Verhältnis ist:  $U = 1\text{M}\Omega \cdot I$ . Die Differenzspannung von gegenüberliegenden Quadranten ergibt unmittelbar die Abweichung der Blende aus der Mittelposition. Die Differenzspannung wird separat – entsprechend der beiden Verbindungslinien der vier Quadranten – mit einem Operationsverstärker gebildet, und in einem weiteren Schritt nachverstärkt und ausgegeben. Ein Offset-Modul ermöglicht, die Spannungsdifferenz auf Null abzugleichen, ohne die Blende exakt auf die Mitte zu justieren. Ferner verbessert ein Filter das Rauschverhältnis.

Um die Blende grob zu justieren, gibt es zusätzlich zu den beiden Differenz- auch zwei Summenausgänge, deren Signale beim Justieren maximiert werden müssen. Die Feinjustage erfolgt anschließend mit dem Abgleichen der Differenzspannungen auf Null. Die Intensität der Leuchtdiode sollte so eingestellt sein, dass die Spannungssignale am Summenausgang nicht größer als 13V werden.

Damit die  $z$ -Auslenkung der Piezoelemente mit der Blende verknüpft ist, ist diese an der Probenträgerauflage befestigt, während die Leuchtdiode und der Quadrantenphotodetektor relativ zur Basis fixiert sind. Diese beiden Komponenten sind in einem Gehäuse untergebracht, um die SNOM-Messung und die QAD-Detektion gegenseitig von Störlicht abzusichern.

Die Position der Blende ist mit dieser Methode in einer zweidimensionalen Ebene bestimmt – die Blendenebene. Dies bedeutet, neben der  $z$ -Auslenkung der Probe misst der QAD-Detektor auch die  $x$ -Auslenkung, die eigentlich genauer vom  $x$ - $y$ -Tisch bekannt ist. Die zwangsläufige Bewegung der Blende in  $y$ -Richtung, senkrecht zur Blendenebene, sollte keine störenden Effekte auf die Funktionsweise des QAD-Detektors haben, da die Abstände Leuchtdiode-Blende und Blende-Quadrantendetektor jeweils ca. 0.5cm betragen und folglich wesentlich größer als die Maximalauslenkung des  $x$ - $y$ -Tisches von  $\pm 50\mu\text{m}$  sind.

Entscheidend für die Funktion des QAD-Detektors ist ein lineares Verhalten zwischen Auslenkung der Blende und der Differenzspannung. Dass die Differenzspannung proportional zur Differenz der ausgeleuchteten Flächen auf den beiden Quadranten ist, gilt als vorausgesetzt. Es bleibt zu überlegen, inwieweit diese Flächendifferenz linear von der Auslenkung abhängt. Die Linearität gilt trivialer Weise, wenn die Kreisscheibe der Blende durch ein Quadrat ersetzt wird. In diesem Fall gilt für die Flächendifferenz:

$$dF = 2r \cdot dx .$$

*Gl: 3.8*

Wird dieser Zusammenhang mit der exakten Formel [46]

$$dF_{\text{exakt}} = r^2 \left( \pi - \arccos \frac{dx}{r} + \sin \left( 2 \cdot \arccos \frac{dx}{r} \right) \right)$$

*Gl: 3.9*

verglichen und der Fehler für eine extreme Auslenkung von  $dx = 50\mu\text{m}$  und für den Blendenradius von  $r = 0.5\text{mm}$  berechnet, dann ergibt sich als relativer Fehler:

$$\frac{dF - dF_{\text{exakt}}}{dF} = 1,7 \cdot 10^{-3} .$$

*Gl: 3.10*

Dieser Fehler liegt unter der Prozentmarke und ist für die  $z$ -Auslenkung, die einen maximalen Hub von  $15\mu\text{m}$  besitzt, noch kleiner. Damit ist das lineare Verhalten des QAD-Detektors theoretisch verifiziert. Die konkrete Kalibrierung des QAD-Detektors wird in Abschnitt 6.1 behandelt.



## 4 Die SNOM-Spitze

Als Syngge 1928 die Idee eines Mikroskops mit einer *Super-Auflösung* präsentierte, lagen die Schwierigkeiten bei der Realisierung des SNOMs in der Herstellung der sehr kleinen Lichtquellen und in der Nanopositionierung dieser Lichtquellen über der Probenoberfläche. Während die zweite Aufgabe mit den Erfahrungen aus der Tunnelmikroskopie sehr gut gelöst wurde, ist die Herstellung von geeigneten Lichtquellen auch heutzutage die größte Hürde in der Nahfeldmikroskopie. Inzwischen gibt es einige unterschiedliche Ansätze, um Spitzen für ein Apertur-SNOM herzustellen. Diese Art der Spitzen haben am äußersten Ende eine kleine Öffnung, auch Apertur genannt, durch die das Licht gelangen kann; abgesehen von der Apertur ist der gesamte Rest der Spitze lichtundurchlässig.

Eine Möglichkeit der Spitzenherstellung bietet die Mikrofabrikation. Mit ihr können beispielsweise Spitzen aus  $\text{SiO}_2$  mit einer ähnlichen Geometrie wie AFM-Cantliver produziert werden [47,48]. Nachdem das  $\text{SiO}_2$  in die gewünschte Form geätzt wurde, wird die Unterseite mit einer Aluminiumschicht bedampft und die Apertur mit einem fokussierten Ionenstrahl geformt. Dieser Fabrikationsweg der Spitze ist noch relativ neu und erfordert einen hohen technischen Aufwand.

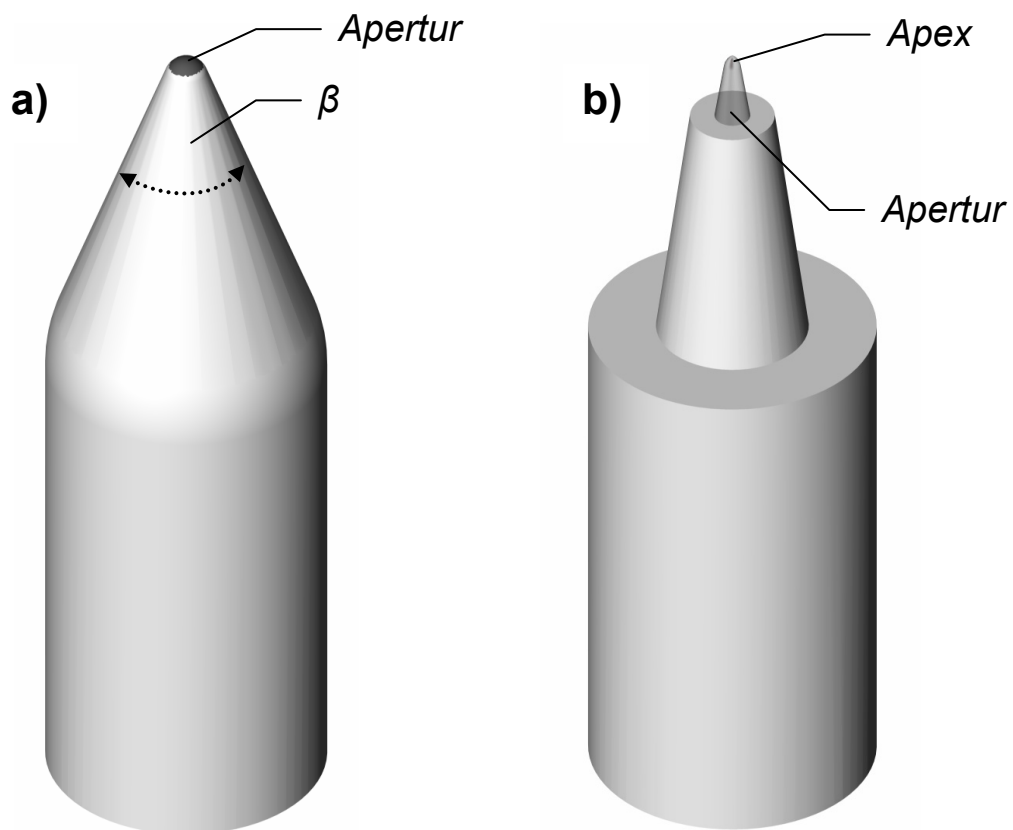
Eine ganz andere Alternative verfolgt die Gruppe um Fischer *et al.* [49]. Sie benutzen eine tetraedrische Spitze, die aus einem dreieckigen Glassubstrat besteht. Eine Ecke dieses Glassubstrates bildet die Spitze, indem die drei Seitenflächen der Ecke und die verbindenden Kanten – abgesehen von einer – mit Gold bedampft werden. Beim Einkoppeln von Laserlicht bilden sich dann Oberflächenplasmonen aus, die an der Spitze zusammenlaufen und als Licht emittiert werden. Da diese Methode lange Zeit als umstritten galt, hat sich diese Art der Spitzen bislang nicht durchsetzen können.

Die momentan gebräuchlichste Art, Apertur-Spitzen herzustellen, basiert auf der Verwendung von Glasfasern, wobei ein Ende der Glasfasern zu einer Spitze geformt wird. Dies kann auf zwei Arten erfolgen: Ein *Puller* kann die Glasfaser zu einer Spitze ziehen, wenn er die Faser mit einer bestimmten Kraft auseinander zieht, während ein  $\text{CO}_2$ -Laser sie lokal aufschmelzt. Die andere Möglichkeit beruht auf einem selbstterminierenden Ätzprozess, der in unserer Arbeitsgruppe zur Herstellung der Spitzen angewendet wird (Abschnitt 4.2).

Nachdem die Spitzen geformt sind, muss als weiterer Schritt garantiert werden, dass Licht nur an der äußersten Spitze der Glasfaser und nicht seitlich heraustreten kann. Dies bewerkstelligt

eine Metallschicht, die seitlich auf die Glasfaser aufgedampft wird (Abschnitt 4.4).

Ein wichtiges Ziel bei der Herstellung der Glasfaserpitzen ist es, eine möglichst kleine Apertur zu erreichen, denn aus der Größe der Apertur folgt das Auflösungsvermögen des SNOMs (Abschnitt 4.1). Wie in den folgenden Abschnitten beschrieben wird, spielen neben der Auflösung noch weitere Eigenschaften der Spitze wie Transmission oder Haltbarkeit eine entscheidende Rolle. Bevor die Technik zur konkreten Herstellung der Spitzen vorgestellt wird, wird im folgenden Abschnitt zunächst auf den theoretischen Hintergrund einer Apertur-Spitze eingegangen.



*Abb. 4.1 Zwei typische SNOM-Spitzen: Eine Apertur-Spitze ohne Apex a) und eine mit Apex b). Abgesehen von den Aperturen und der Apex sind beide SNOM-Spitzen komplett mit einer lichtundurchlässigen Schicht überzogen.*

## 4.1 Die Theorie der SNOM-Spitze

Die Abb. 4.1 skizziert zwei typische SNOM-Spitzen, die in der Praxis hergestellt und realisiert werden. Beide laufen mit einem Kegelwinkel  $\beta$  zu einer Spitze zusammen. Die Seitenflächen der Kegel sind mit einer metallischen lichtundurchlässigen Schicht versehen, die am äußersten Ende des Kegels ausgespart ist. Dort entsteht eine Öffnung, durch die das Licht gelangen kann – die Apertur. Die äußersten Spitzen der beiden Kegel unterscheiden sich in den Ausführungen aus Abb. 4.1: Während die eine Spitze mit einer flachen Apertur abschließt, ragt bei der anderen Spitze der Kegel über die Apertur hinaus und schließt mit der Apex, einer abgerundeten Spitze, ab. Die SNOM-Spitze ohne Apex entspricht genau den Vorstellungen einer Nano-Lichtquelle, wie sie in der Idee von Synge (Abschnitt 2.2) vorkommt. Dieser Art der Spitze wurde ebenfalls in dieser Arbeit benutzt und ist wohl auch die gebräuchlichste Form.

Ein einfaches theoretisches Modell einer solchen Spitze ist ein unendlich großer flacher Schirm, der aus einem idealisierten Metall mit unendlicher Leitfähigkeit besteht und in dem sich eine runde Öffnung befindet. Mit diesem Modell hat schon Kirchhoff [50] die Beugung hinter einer Blende berechnet. Jedoch ist seine Rechnung auf einen Blendendurchmesser beschränkt, der größer als die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist. Für eine sehr kleine Blende – verglichen mit der Wellenlänge des Lichtes – darf jedoch die Wechselwirkung des Lichtes mit dem Schirm nicht vernachlässigt werden. Dieses Modell hat als erster Bethe [51] und anschließend Bouwkamp [52] berechnet. Die Rechnung basiert auf einer Approximation des Eigenwertproblems mit einer Entwicklung der Felder nach quasi-sphärischen Multipolen. Drezet *et al.* [53,54] haben das Modell verfeinert, indem sie den Schirm durch eine kegelförmige Begrenzung ersetzen. Ausgehend von den Maxwellgleichungen

$$\vec{E} = \frac{i}{k\epsilon} \nabla \times \vec{H}, \quad \vec{H} = -\frac{i}{k\mu} \nabla \times \vec{E}, \quad \nabla \cdot \vec{E} = 0, \quad \nabla \cdot \vec{H} = 0,$$

Gl: 4.1

ergibt sich als Zusammenfassung:

$$(\nabla^2 + k^2\epsilon\mu)\vec{r} \cdot \vec{E} = 0, \quad (\nabla^2 + k^2\epsilon\mu)\vec{r} \cdot \vec{H} = 0.$$

Gl: 4.2

Nachdem der Laplace-Operator in Kugelkoordinaten umgeschrieben und die radiale Variable  $\vec{r}$  von den Winkelvariablen  $\theta$  und  $\phi$  separiert wird, ergibt sich für Gl: 4.2 eine Lösung aus

Hankel-Funktionen  $h_\nu^+$  und quasi-harmonischen Funktionen  $Y_{\nu,m} \propto P_m^l(\cos\theta) \cdot e^{im\phi}$ , die eine Verallgemeinerung der Kugelflächenfunktionen  $Y_{l,m}$  in Kegelkoordinaten ist. Der Index  $\nu$  der quasiharmonischen Funktionen hängt von der konkreten Kegelform ab und muss nicht eine beliebige ganzzahlige Zahl sein, wie es der Index  $l$  der Kugelflächenfunktionen ist.

Die Lösungen für die Randwertbedingungen

$$Y_{\nu_E,m}(\theta, \phi) \Big|_{\theta=\pi-\beta} = 0, \quad \frac{\partial Y_{\nu_M,m}(\theta, \phi)}{\partial \theta} \Big|_{\theta=\pi-\beta} = 0 \quad \text{Gl: 4.3}$$

– mit dem Öffnungswinkel  $\beta$  des Kegels – sind:

$$\vec{H} = \sum_{\nu_E,m} a_{\nu_E,m}^E h_{\nu_E}^{(+)}(kr) \frac{\vec{L}Y_{\nu_E,m}(\theta, \phi)}{\sqrt{\nu_E(\nu_E+1)}} - \frac{i}{k} \sum_{\nu_M,m} a_{\nu_M,m}^M \nabla \times \left( h_{\nu_M}^{(+)}(kr) \frac{\vec{L}Y_{\nu_M,m}(\theta, \phi)}{\sqrt{\nu_M(\nu_M+1)}} \right) \quad \text{Gl: 4.4}$$

$$\vec{E} = \sum_{\nu_M,m} a_{\nu_M,m}^M h_{\nu_M}^{(+)}(kr) \frac{\vec{L}Y_{\nu_M,m}(\theta, \phi)}{\sqrt{\nu_M(\nu_M+1)}} + \frac{i}{k} \sum_{\nu_E,m} a_{\nu_E,m}^E \nabla \times \left( h_{\nu_E}^{(+)}(kr) \frac{\vec{L}Y_{\nu_E,m}(\theta, \phi)}{\sqrt{\nu_E(\nu_E+1)}} \right) \quad \text{Gl: 4.5}$$

Diese unterscheiden sich für ein transversales elektrisches Feld (TE) und transversales magnetisches Feld (TM) und sind durch die Indices  $\nu_E$  beziehungsweise  $\nu_M$  entsprechen gekennzeichnet. Als eine Abschätzung für das optische Nahfeld direkt hinter der Blende haben Drezet *et al.* [53] eine erste Approximation für die Koeffizienten berechnet. Das Ergebnis lautet:

$$a_{\nu_E,m}^E \cong -2\pi i k^3 \langle \vec{E}_{\nu_E,m}^E * \rangle \cdot \frac{1}{3} \frac{a^3}{(\sin \beta)^3} \vec{E}(0) \quad \text{Gl: 4.6}$$

$$a_{\nu_M,m}^M \cong -2\pi i k^3 \langle \vec{B}_{\nu_M,m}^M * \rangle \cdot \frac{2}{3} \frac{a^3}{(\sin \beta)^3} \vec{B}(0). \quad \text{Gl: 4.7}$$

Um die Koeffizient exakt ausrechnen zu können, müssten die lokalen Felder  $\vec{B}(0)$  und  $\vec{E}(0)$  bekannt sein. Dies ist aber nicht der Fall, da die Transmission durch die Kegelspitze mit allen ihren Verlustmechanismen unbekannt ist.

Von Interesse ist jedoch die Interpretation der Felder im Nahfeld. Sie zeigt, wie auch in der Abb. 4.2 skizziert, einen elektrostatischen und einen magnetostatischen Anteil, wobei die beiden Felder senkrecht aufeinander stehen. Entsprechend dieses Ergebnisses hatte Bethe [51]

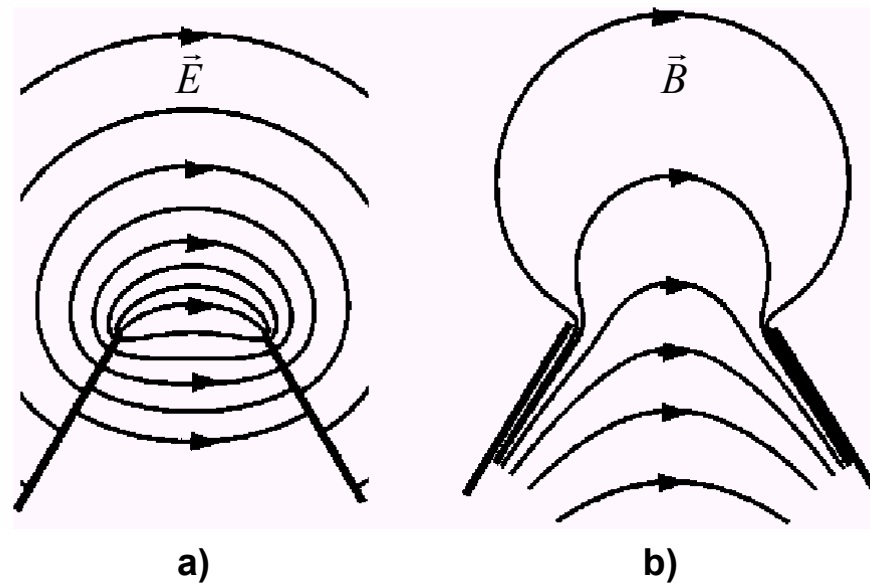


Abb. 4.2 Das elektrische a) und das magnetische b) Dipolfeld, welches im Nahfeld einer Apertur-Spitze entsteht. Die Felder stehen senkrecht aufeinander; entsprechend der Zeichenebenen von a) und b). Dieses Bild ist [53] entnommen.

in seinen Berechnungen schon von vornherein ein magnetisches und ein elektrisches Dipolmoment eingeführt, die am Ort der Blende liegen und senkrecht zueinander orientiert sind; denn nur so waren die Randbedingungen des Eigenwertproblems zu lösen. Ähnlich wie in den Gleichungen Gl: 4.6 und Gl: 4.7, taucht auch in der Lösung von Bethe ein Faktor 2 zwischen dem magnetischen und dem elektrischen Dipolmoment auf. Dieser Faktor 2 findet sich in analogen Fragestellungen immer wieder; so zu Beispiel in der Clausius-Mossotti-Formel [55] oder bei der Streuung einer elektromagnetischen Welle an einem sehr kleinen leitenden Teilchen. Dieser Streumechanismus (Rayleigh) kann als der komplementäre Fall zur Beugung einer elektromagnetischen Welle durch eine kleine Blende betrachtet werden, was durch das Babinet-Theorem [56] bestätigt wird. Die Verwandtschaft von Streumechanismus und Beugung ist von großer Bedeutung für die optische Nahfeldmikroskopie, da beide Mechanismen in den unterschiedlichen SNOM-Anordnungen (Abschnitt 2.4) – beim PSTM oder beim Apertur-SNOM – zu tragen kommen. Außerdem wurden bei dem Konzept des optischen Nahfeldes aus Abschnitt 2.3 die verschiedenen Streumechanismen am optisch entfernten, am optisch benachbarten und am optisch nahen System diskutiert, was somit auf eine Apertur-Anordnung verallgemeinert werden kann.

Ein weiteres Analogon zur Streutheorie von Rayleigh zeigt sich in der Winkelabhängigkeit der Strahlungsintensität in den Berechnungen von Drezet *et al.* [53]

$$\frac{1}{P} \frac{dP}{d\Omega} \cong \frac{2}{5} \left\| \text{Im} \frac{\vec{L} Y_{\nu_E, l}(\theta, \phi)}{\sqrt{\nu_E(\nu_E + 1)}} \times \vec{r} + 2 \text{Re} \frac{\vec{L} Y_{\nu_M, l}(\theta, \phi)}{\sqrt{\nu_M(\nu_M + 1)}} \right\|^2,$$

Gl: 4.8

in denen der Blendenradius nicht eingeht. Dies entspricht der Tatsache, dass eine Blende, die kleiner als die Wellenlänge des Lichtes ist, nicht räumlich aufgelöst werden kann; und dies gilt auch in der Streutheorie für Teilchen mit einer entsprechenden Größe.

Darüber hinaus zeigt die winkelabhängige Strahlungsintensität eine Rückwertsemission im Fernfeld, die durch Messungen von Obermüller *et al.* [57] experimentell bestätigt wurde. Diese experimentellen Daten lassen sich für nicht zu große Winkel sehr gut durch die Theorie von Drezet *et al.* [53] mit dem Quasidipol-Modell anpassen, wenngleich Shin *et al.* [58] eine ähnliche Überprüfung von Theorie und Experiment durchführten. Deren Anpassung zeigt eine noch bessere Übereinstimmung, begründet durch die modifizierte Theorie, die neben den Dipoltermen auch noch Quadrupol- und Octupolterme enthält. Wobei der Einfluss der höheren Terme nicht in den Termen selbst, sondern in Form von Interferenztermen zwischen den Dipoltermen mit den höheren Ordnungen zu tragen kommt.

Die räumliche Ausdehnung des optischen Nahfeldes unmittelbar hinter der Apertur ist laut der

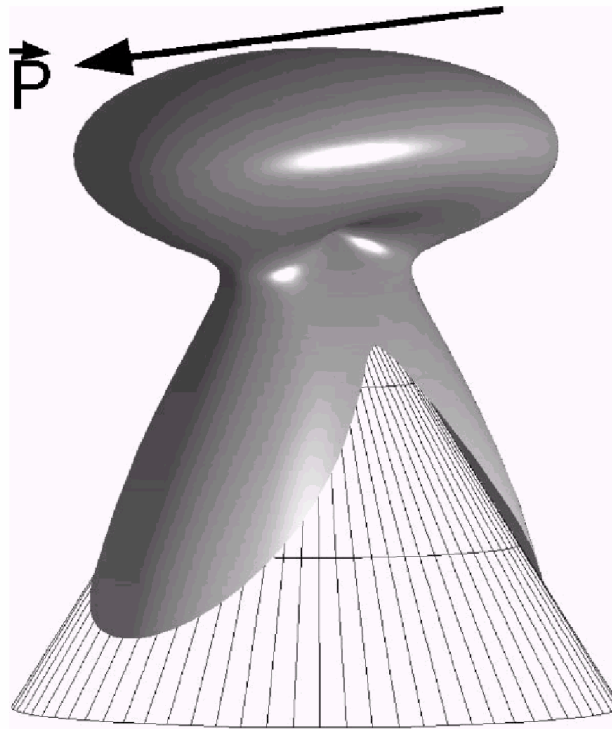


Abb. 4.3 Hier ist die räumliche Ausbreitung der Strahlungsintensität dargestellt, die sich hinter dem Austritt des Lichtes aus der Apertur ergibt. Zu erkennen ist die Rückwertsemission in Abhängigkeit vom effektivem elektrischen Dipol  $\vec{P}$ . Diese Bild ist [53] entnommen.

Berechnung von Novotny *et al.* [59] vom gleichen Ausmaß wie die Apertur selbst. Dies bestätigt die Vermutung von Synge (Abschnitt 2.2), die das Auflösungsvermögen eines optischen Nahfeldmikroskops weitgehend durch den Durchmesser der Apertur abschätzt.

Für Apertur-Spitzen mit Apex gilt jedoch ein anderer Zusammenhang: Das Auflösungsvermögen hängt bei dieser Art von Spitzen vom Apexdurchmesser ab, wobei die Größe der Apertur den Kontrast bestimmt [60]. Ein Vergleich der beiden Apertur-Spitzen erlaubt keine generelle Aussage, ob die Apertur-Spitzen mit oder ohne Apex für SNOM-Messungen geeigneter sind.

Neben dem Auflösungsvermögen einer SNOM-Spitze ist ebenso die von ihr ausgehende Lichtintensität entscheidend. Beispielsweise ist bei Fluoreszenzmessungen einzelner Moleküle die Anzahl der emittierten Photonen sehr gering, so dass die fluoreszierende Probe mit möglichst vielen Photonen angeregt werden sollte. Maßgeblich für die Lichtintensität einer SNOM-Spitze ist die Transmission und die maximale Lichtintensität, der eine Spitze thermisch bzw. mechanisch standhält. Die Transmission einer Spitze hängt entscheidend von dem Durchmesser der Apertur ab, denn im kegelförmig zusammenlaufenden Teil der Spitze kann das Licht nicht mehr propagieren, wenn der Radius der Glasfaser einen bestimmten Wert unterschreitet. Auch wenn der Übergang von propagierende zur evaneszenten Welle in einer mit Verlusten behafteten Faser nicht abrupt vonstatten geht, so nimmt die Intensität im evaneszenten Bereich exponentiell ab. Dadurch, dass der evaneszente Anteil mit kleinerem

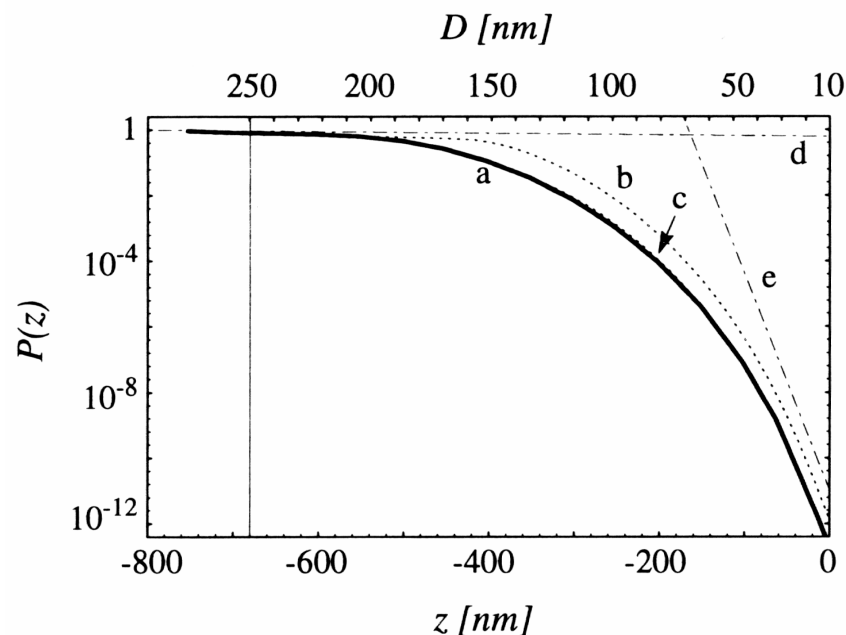


Abb. 4.4 Die Transmission einer Apertur-Spitze  $P(z)$  als Funktion des Apertur-Durchmessers  $D$ . Die Funktion und die Grafik ist ein Teil der Arbeit von Novotny *et al.* [59].

Radius zunimmt und gleichzeitig die Intensität des evaneszenten Anteils mit der Entfernung exponential abnimmt, nimmt die Intensität des Lichtes mit dem Erreichen der Apertur laut Novotny *et al.* [59] stärker als exponentiell ab. Und folglich zeigt die Transmission einer SNOM-Spitze eine entsprechende Abhängigkeit vom Apertur-Durchmesser (Abb. 4.4). Die Transmission hängt aber nicht nur von der Apertur ab, sondern auch vom Kegelwinkel, denn dieser bestimmt die Länge des evaneszenten Bereiches. Ein möglichst großer Kegelwinkel verspricht eine hohe Transmission, was von Essaidi *et al.* [61] experimentell bestätigt wurde. In diesem Experiment zeigt sich, dass die Transmission von  $\beta = 15^\circ$  bis über  $\beta = 50^\circ$  hinaus stark ansteigt – aber das Auflösungsvermögen ab einem Kegelwinkel von  $\beta = 50^\circ$  abnimmt. Somit ergibt sich ein optimaler Kegelwinkel, der ein Kompromiss aus gutem Auflösungsvermögen und hoher Transmission ist und den Novotny *et al.* [59] zwischen  $\beta = 30^\circ$  und  $\beta = 50^\circ$  in ihren Berechnungen angeben.

Zweifelsfrei ist für eine konkrete Messung nicht die Transmission an sich entscheidend, sondern die maximale Intensität, die eine SNOM-Spitze standhält. Zerstört wird eine SNOM-Spitze, indem das Laserlicht die Spitze aufheizt und die aufgedampfte Metallschicht sich ablöst oder verdampft. Bei welcher Intensität sich die Apertur auflöst, wird von einigen Faktoren beeinflusst. So kann eine Adhäsionsschicht unter dem Metall und eine sehr glatt geätzte Oberfläche eine Erhöhung der Grenzintensität bewirken. Dennoch ist für die Zerstörung der Spitze der thermische Einfluss dieser ausschlaggebend und dies steht im direktem Zusammenhang mit der Transmission der Spitze: Je geringer die Transmission ist, desto mehr Energie dissipiert in die Metallschicht. Insofern ist die Transmission ein entscheidendes Kriterium bei der Herstellung einer SNOM-Spitze mit hoher Grenzintensität.

Bei der Transmission einer SNOM-Spitze muss zwischen Nahfeld- und Fernfeldtransmission differenziert werden. Das Experiment von Obermüller *et al.* [62] weist eine ca. 8mal höhere Nahfeldtransmission auf. Explizit nimmt die Transmission exponentiell ab, wenn der Detektor – bestehend aus GaAs – aus dem Nahfeld der SNOM-Spitze in das Fernfeld verschoben wird. Dieses Verhalten entspricht dem exponentiellen Abfall der evaneszenten Mode hinter der Apertur.

Die theoretischen Überlegungen dieses Abschnitts lassen das Fazit zu, dass eine optimale SNOM-Spitze ein guter Mittelweg zwischen hoher Transmission, hoher Grenzintensität und gutem Auflösungsvermögen ist – unter Berücksichtigung des Kegelwinkels und des Apertur-Durchmessers.



## 4.2 Die Herstellung der SNOM-Spitzen

Es gibt zwei Möglichkeiten, um das Ende einer Glasfaser, entsprechend den Anforderungen einer SNOM-Spitze, als Kegelspitze auszubilden: Die Glasfaser kann mit einem *Puller* gezogen oder chemisch geätzt werden. Beim Ziehen der Glasfaser wird diese vorgespannt, bevor sie mit einem CO<sub>2</sub>-Laser oder einem Heizdraht lokal aufgeheizt und zum Schmelzen gebracht wird. Unmittelbar nachdem der Schmelzprozess begonnen hat, zieht der Puller die Glasfaser mit zusätzlicher Kraft auseinander (Abb. 4.5), so dass die Faser sich zunächst verjüngt und schließlich unter Ausbildung einer Spitze auseinander reißt. Die Eigenschaften der auf diese Weise erzeugter Glasfaser Spitzen können mit den verschiedenen Parametern des Pullers – wie beispielsweise die Zugkraft – geringfügig variiert werden, gemein haben aber alle gezogenen SNOM-Spitzen, dass sie sehr spitz zulaufen. Valaskovic *et al.* [63] haben für

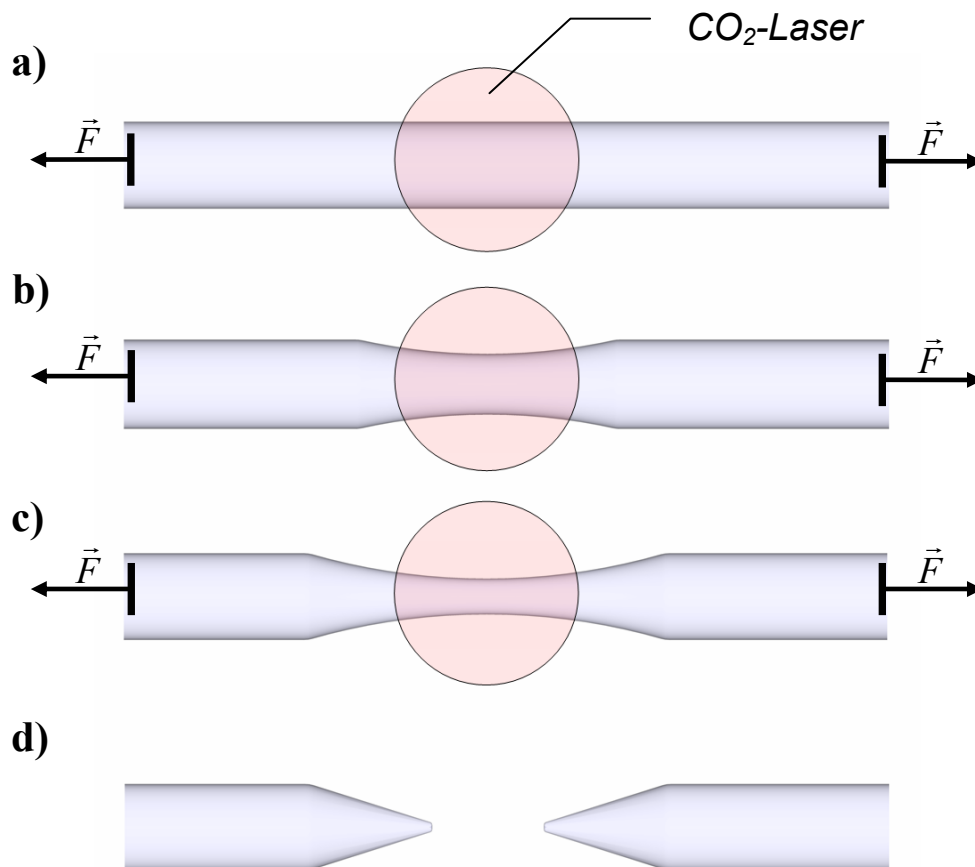
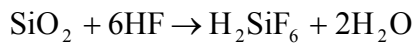
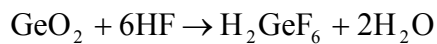


Abb. 4.5 Die Abfolge des Spitzen-Ziehens von Glasfasern mit einem Puller. Während die Glasfaser mit einer zeitabhängigen Kraft auseinander gezogen wird, heizt ein CO<sub>2</sub>-Laser die Glasfaser lokal auf und bringt sie zum Schmelzen. So bildet sich eine Taille aus, bevor die Faser endgültig auseinander reißt und sich zwei Spitzen bilden.

gezogene Spitzen einen Kegelwinkel um die  $\beta = 35^\circ$  ermittelt. Diese Spitzen haben infolge des langen Bereiches, in dem das Licht evaneszent ist, eine sehr geringe Transmission von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$ . Größere Kegelwinkel und dementsprechend ein höheres Transmissionsverhalten von bis zu  $10^{-2}$  werden mit geätzte SNOM-Spitzen [64,65] erreicht, auf diese Weise wurden auch die in dieser Arbeit verwendeten SNOM-Spitzen hergestellt. Diese Methode geht zurück auf Turner, der für diese Technik 1984 ein U.S. Patent erhalten hat [66]. Nachdem die Ummantelung der Glasfaser entfernt wurde, wird die Glasfaser zum Ätzen mit einem Ende senkrecht nach unten in hochkonzentrierte Flusssäure (40% HF) geführt. Die Flusssäure geht mit dem in der Faser erhaltenen Silizium – beziehungsweise mit dem Germanium bei dotierten Fasern – folgende Reaktionen ein:



Gl: 4.9



Gl: 4.10

Der Ätzprozess beruht auf der Tatsache, dass die Flusssäure – forciert durch die Oberflächenspannung – an der eingetauchten Glasfaser einen Meniskus ausbildet. Die

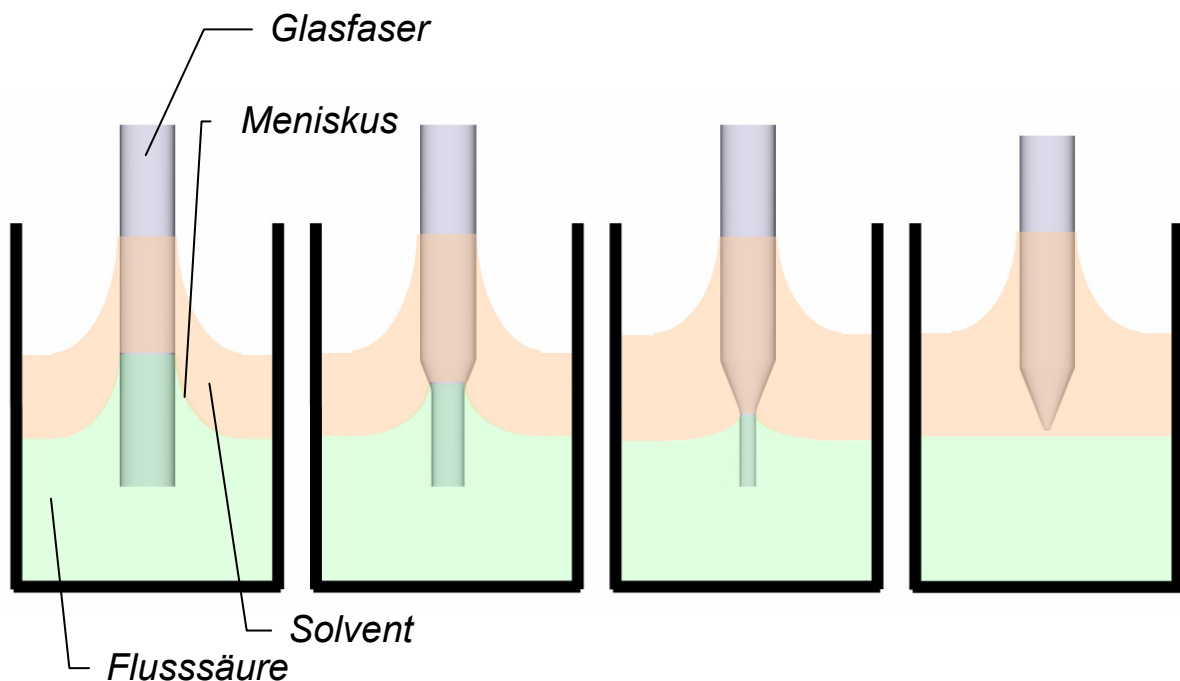


Abb. 4.6 Das Ätzen einer Glasfaser in Flusssäure; mit einem Solventen als Schutzschicht. Der Verlauf ist von Links nach Rechts dargestellt: Durch die Abnahme der Meniskushöhe mit dem jeweiligen Durchmesser der Glasfasespitze bildet sich selbstständig eine Spitze aus.

Meniskushöhe hängt vom Durchmesser der Glasfaser ab und verringert sich mit abnehmendem Durchmesser. Dementsprechend nimmt die Meniskushöhe während des Ätzprozesses mit dem Durchmesser der Faser stetig ab (Abb. 4.6), so dass sich selbstständig eine Glasfaserspitze formt. Der Ätzprozess wird automatisch beendet, wenn die Spitze vollständig ausgebildet ist; der Ätzprozess ist somit selbstterminierend.

Die eigentliche Idee von Turner beruht auf einem zweiten organischen Lösungsmittel, das oberhalb der Flusssäure aufgebracht wird. Dieses Lösungsmittel (Solvent) hat eine geringere Dichte als die Flusssäure, vermischt sich mit dieser nicht und bildet auf der Flusssäure eine zweite Phase aus. So entsteht eine klare Grenze zwischen dem geschützten Bereich und dem Wirkungsbereich der Flusssäure. Der Solvent bildet nicht nur eine eindeutige Grenze, sondern verhindert auch, dass die Dämpfe der Flusssäure oberhalb des Meniskus mit der Faser reagieren. Diese klare Abgrenzung der beiden Bereiche ermöglicht die Herstellung von geeigneten SNOM-Spitzen. Trotzdem kann oberhalb dieser Grenzschicht die Glasfaser noch weiter geätzt werden, indem Flusssäuredämpfe in den Solventen diffundieren; dies bewirkt ein ungewolltes Aufrauen der Spitzenoberfläche. Folglich ist die Zeit, die zum Ätzen benötigt wird, entscheidend für die Oberflächenrauigkeit der Spitze. Die Zeit korreliert mit der Konzentration der Flusssäure und mit der Umgebungstemperatur, d.h. eine hohe Konzentration an Flusssäure (ca. 40%) und eine eventuell erhöhte Umgebungstemperatur begünstigen das Ergebnis des Ätzprozesses. Als weiterer Parameter geht der verwendete Solvent ein; er bestimmt im Wesentlichen den Kegelwinkel. Bei der Herstellung unserer Spitzen wurde ausschließlich Isooctane als Solvent benutzt, da dieser Solvent mit  $\beta/2 = 27.4^\circ$  den größten Kegelwinkel im Vergleich zu I-bromodecane ( $\beta/2 = 17.4^\circ$ ) und zu I-octnethiol ( $\beta/2 = 25^\circ$ ) ermöglicht [67].

Als problematisch gestaltet es sich bei dieser Ätztechnik, dass der Ätzprozess tatsächlich nicht vollständig selbstterminierend ist sondern das Ergebnis der Spitzenherstellung negativ beeinträchtigt wird, sofern die Glasfaser nach Vollendung der Spitzenherstellung unnötig im Solventen verbleibt. Außerdem können äußere Einflüsse wie mechanische Vibrationen oder ein Temperaturdrift sich hinsichtlich der Spitzengeometrie ungünstig auswirken. Diese Problematiken verursachen raue Spitzenoberflächen, die das Aufdampfen einer homogenen lichtundurchlässigen Metallschicht erschweren und somit die Entstehung von Nebenblenden begünstigen.

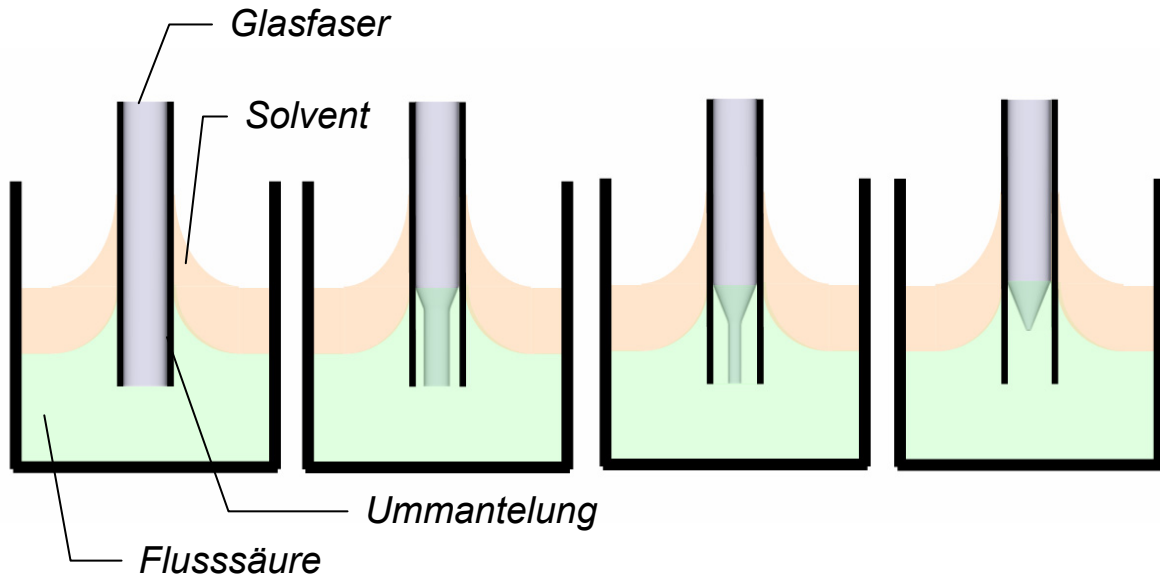


Abb. 4.7 Tube-Etching mit Diffusion: Die Flusssäure kann die Ummantelung der Glasfaser durchdringen und das Ätzen der Faser geschieht von der Seite her. Innerhalb der Ummantelung bildet sich kein Meniskus aus.

Eine Weiterentwicklung der Standardätzmethode ist das sogenannte *Tube-Etching*, das von Stöckel *et al.* und von Lambelet *et al.* publiziert wurde [68,69,70]; dieses Verfahren lässt die Herstellung von wesentlich glatteren Spitzenoberflächen zu. Prinzipiell sind dieses und das zuvor beschriebene Verfahren sehr ähnlich. Der einzige Unterschied liegt darin, dass beim *Tube-Etching* die äußere Ummantelung der Glasfaser vor dem Ätzen nicht entfernt wird; als Konsequenz laufen indessen vollkommen andere Ätzmechanismen ab, die zusätzlich davon abhängen, ob die Flusssäure durch die Ummantelung diffundieren kann oder nicht. Wenn die Diffusion der Flusssäure durch die Ummantelung gegeben ist, dann wird der Ätzprozess (Abb. 4.7) nicht durch die Höhenabnahme des Meniskus gesteuert. Die Meniskushöhe hängt in diesem Fall von dem Durchmesser der Ummantelung ab – und bleibt insofern konstant.

Ausschlaggebend für diesen Ätzprozess ist die mit der Meniskushöhe abnehmende Diffusionsgeschwindigkeit der Flusssäure durch die Ummantelung. Eine mögliche Erklärung dafür geben Lambelet *et al.* [69]: Sobald die Ionen der Flusssäure mit dem Quarz der Glasfaser reagiert haben, müssen weitere Ionen aus der umgebenden Flusssäure zur Oberfläche der Faser diffundieren. Da im oberen Teil des Meniskus das Reservoir an Flusssäure kleiner ist, sättigen sich die Ionen dort schneller und die Ätzrate nimmt ab. Als Folge wird die Glasfaser im oberen Teil des Meniskus langsamer geätzt als im unteren Teil, wodurch sich eine Spitze ausprägt.

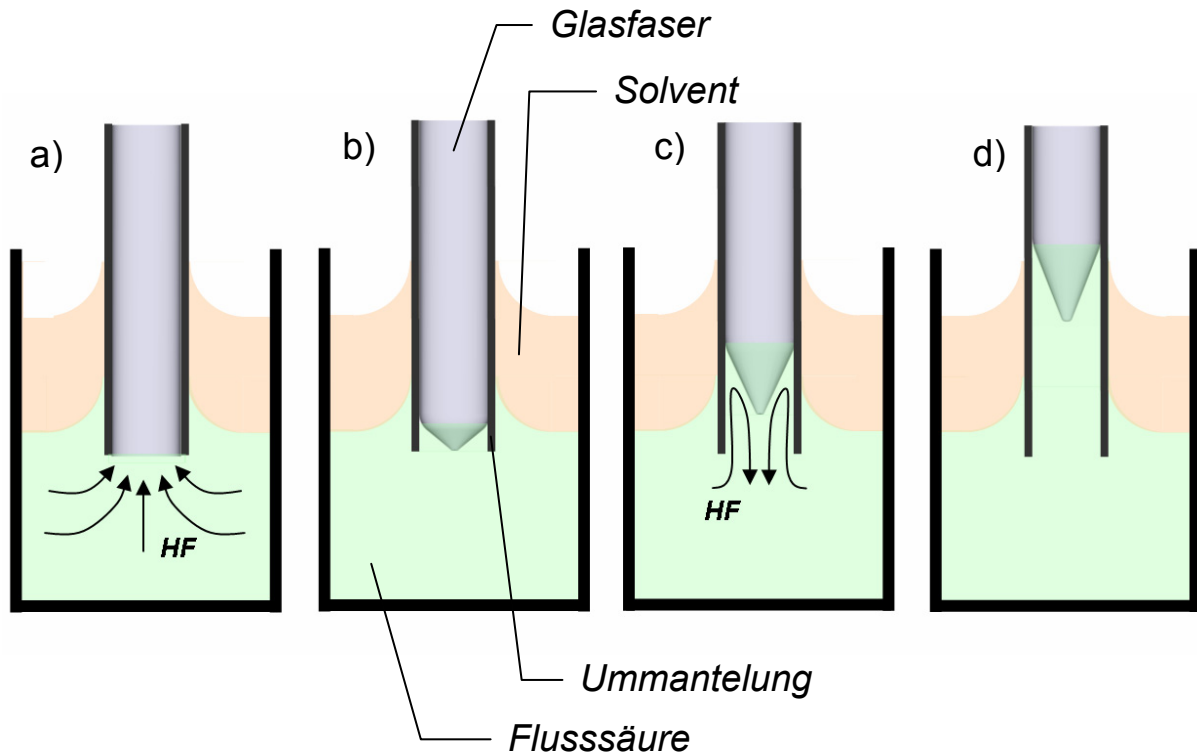


Abb. 4.8 Tube-Etching ohne Diffusion: Die Flusssäure kann nur von unten her die Glasfaser erreichen, da eine Diffusion der Flusssäure durch die Ummantelung der Glasfaser nicht gegeben ist.

In dem Fall, in dem die Flusssäure nicht durch die Ummantelung diffundieren kann, erfolgt das Ätzen der Spitze ausschließlich von unten her (Abb. 4.8). Die Spitze formt sich dadurch, dass die Faser in der Nähe der Ummantelung schneller geätzt wird. Dies hat zwei Ursachen: Zu Beginn des Ätzprozesses ist das Ende der Faser noch eben und am Rand dieser kreisförmigen Fläche ist die Diffusion der Flusssäure aus einem größeren Volumen möglich als in der Mitte (Abb. 4.8a). Wenn durch diesen Diffusionsunterschied das Ausbilden der Spitze begonnen hat, so kommt ein anderer Mechanismus zu tragen: Konvektion befördert die Flusssäure in den oberen Randbereich der Spitze (vergleiche Abb. 4.8c). Ein Konzentrationsgefälle der Säure – verursacht vom Ätzprozess selber – und die Beseitigung des Reaktionsproduktes – mit Hilfe der Gravitation – führen diese Konvektion herbei. Weil der Konvektionsverlauf hochkonzentrierte Flusssäure an den oberen Rand der Spitze transportiert bevor die Konzentration der Säure mit dem Erreichen der eigentlichen Spitze abnimmt, formt sich die Spitze immer weiter aus; d.h. der Kegelwinkel der Spitze nimmt mit fortschreitendem Ätzprozess ab.

Im Gegensatz zum Ätzmechanismus von Turner ist das Tube-Etching nach Stöckel *et al.* [68] vollständig selbstterminierend. Dies bedeutet: Nachdem der Ätzprozess vollendet ist, bewirkt ein Verbleiben der Spitzen im Ätzgefäß keine Verschlechterung der Spitzenqualität.

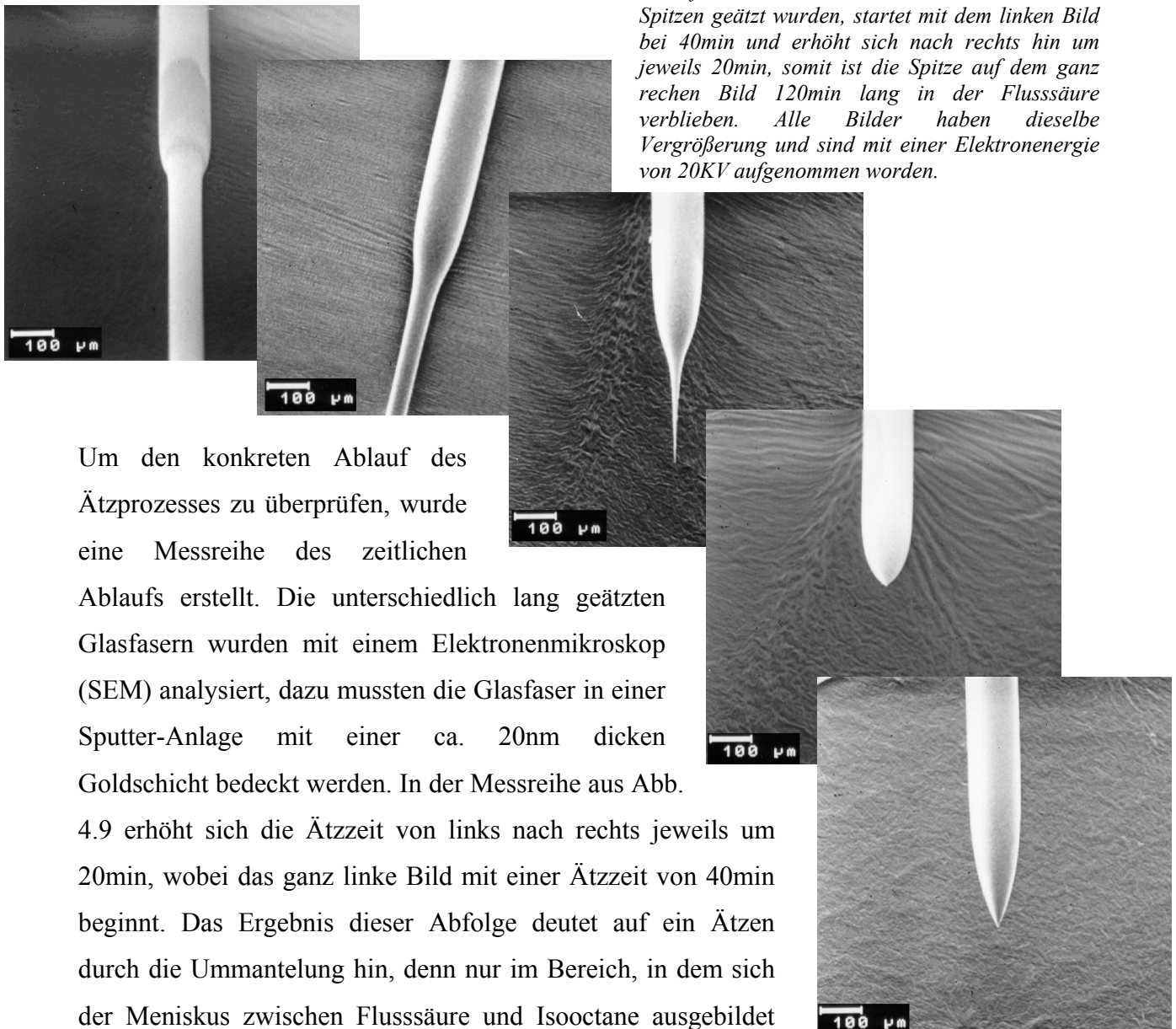
### 4.3 Die Ergebnisse der Spitzenherstellung

Zum Herstellen unsere SNOM-Spitzen wurden Single-Mode-Glasfasern benutzt, deren Grenzwellenlängen für einen Argon-Ionen-Laser abgestimmt sind. Häufig werden Single-Mode-Glasfasern benutzt, da diese einen kleineren Innen-Durchmesser (*core-diameter*) besitzen als vergleichbare Multi-Mode-Glasfasern, wodurch die Herstellung möglichst spitzer Fasern begünstigt wird. Als Ätztechnik wurde ausschließlich das Tube-Etching angewendet, nachdem die Turner-Methode sich als umständlich und im Ergebnis als nicht vielversprechend herausgestellt hat. Umständlich an der Turner-Methode ist es, dass der Ätzprozess nach einem bestimmten Zeitpunkt, der je nach Glasfasertyp variiert, beendet werden muss, um ein möglichst gutes Ergebnis zu erzielen.

Der Spitzenhalter aus Abb. 4.14 erlaubt 6 Spitzen gleichzeitig herzustellen, wobei die Spitzen senkrecht nach unten in die Lösung gerichtet sind. Als Solvent wurde Isooctane verwendet, der eine separate Phase auf der 40% Flusssäure ausbildet. Die Temperatur bei der Herstellung der Spitzen entsprach der Raumtemperatur. Um möglichst jegliche Vibrationen der Glasfaser in der Lösung zu vermeiden, wurde das Ätzgefäß mit einem Viton-Ring gedämpft und vermieden, dass im Abzug unnötige Luftströmungen herrschten.

Beim Tube-Etching befindet sich nach Abschluss des Ätzprozesses die Ummantelung der Glasfaser um die geätzte Spitze herum. Diese wurde meist chemisch mit einer konzentrierten Schwefelsäure entfernt, indem die Schwefelsäure auf eine Temperatur von 120°C erwärmt und die Spitzen für wenige Minuten in diese eingetaucht wurde. Alternativ besteht zudem die Möglichkeit, die Ummantelung mechanisch – d.h. mit einem *Stripper* – von dem Rest der Glasfaser abzutrennen. Dies gestaltet sich einfacher, wenn die Glasfaser vorher für einige Minuten mit einem Azeton-Bad behandelt wurde. Vor dem Bedampfen der Glasfaserspitzen mit Aluminium wurden diese mit destilliertem Wasser vorsichtig von der Schwefelsäure befreit; auf diese Weise wurde zuvor auch die Flusssäure entfernt.

Abb. 4.9 Diese SEM-Bilder zeigen den zeitlichen Ablauf des Ätzmechanismus. Die Zeit, während die Spitzen geätzt wurden, startet mit dem linken Bild bei 40min und erhöht sich nach rechts hin um jeweils 20min, somit ist die Spitze auf dem ganz rechten Bild 120min lang in der Flusssäure verblieben. Alle Bilder haben dieselbe Vergrößerung und sind mit einer Elektronenenergie von 20KV aufgenommen worden.



Um den konkreten Ablauf des Ätzprozesses zu überprüfen, wurde eine Messreihe des zeitlichen Ablaufs erstellt. Die unterschiedlich lang geätzten Glasfasern wurden mit einem Elektronenmikroskop (SEM) analysiert, dazu mussten die Glasfaser in einer Sputter-Anlage mit einer ca. 20nm dicken Goldschicht bedeckt werden. In der Messreihe aus Abb. 4.9 erhöht sich die Ätzzeit von links nach rechts jeweils um 20min, wobei das ganz linke Bild mit einer Ätzzeit von 40min beginnt. Das Ergebnis dieser Abfolge deutet auf ein Ätzen durch die Ummantelung hin, denn nur im Bereich, in dem sich der Meniskus zwischen Flusssäure und Isooctane ausgebildet hat, variiert die Ätzrate mit der Höhe; im gesamten Bereich darunter kann die Flusssäure gleichmäßig durch die Ummantelung hindurchdiffundieren und die Glasfaser von außen nach innen wegätzen. Somit bildet sich die Spitze von Anfang an im Bereich des Meniskus aus und nicht von unten her, wie es der Fall wäre, wenn die Flusssäure nicht durch die Ummantelung diffundieren könnte. Dies wird ebenfalls anhand des in Abb. 4.10 (linkes Bild) gezeigten unteren Endes einer Glasfaser bestätigt, die nach einer Ätzzeit von 40min keine Ausbildung einer Spitze erkennen lässt. Im Gegenteil: Selbst die Spuren, die vom Abtrennen der Glasfaser untereinander (mit einem *Cleaver*) herrühren, sind unbeeinflusst geblieben.

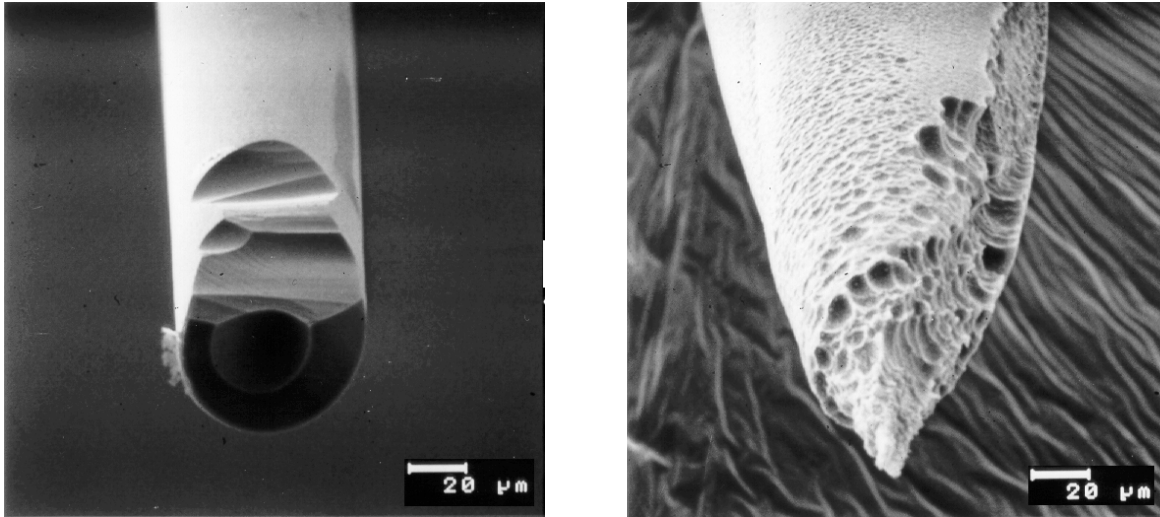


Abb. 4.10 Links: Ein abgeschnittenes Ende einer Glasfaser, nachdem es 40min geätzt wurde. Rechts: Eine geätzte Spitze, die auf einen anderen Glasfasertyp beruht. Diese Glasfaser stammt von der Firma Fiber-Core und wurde für die weiteren Experiment nicht eingesetzt, da die Oberfläche beim Ätzen extrem rau wird.

Ein Vergleich der Oberflächen von Spitzen unterschiedlicher Ätzdauer in Abb. 4.11 deutet auf eine Selbstterminierung des Prozesses hin, da die Oberflächenrauigkeit mit der Zeit nicht zunimmt, sobald das Ausbilden der Spitze abgeschlossen ist. Ferner sind diese Oberflächen im Vergleich zu der in Abb. 4.10 (rechts) dargestellten Spitzen recht glatt. Diese wurde auf die gleiche Art und Weise hergestellt, beruhen aber auf einem anderen Glasfasertyp. Hier zeigt sich das Resultat einer Untersuchung von Stöckel *et al.* [68]: Den wichtigsten Einfluss auf das Ergebnis einer Spitze haben die Eigenschaften der Glasfaser selber und nicht die Temperatur oder der verwendete Solvent. Deshalb wurden bei allen unseren Messungen sowie in der obigen Messreihe der Glasfasertyp SMF-488-3.5/125-0.25-30 der Firma OZ-Optics LTD benutzt; die Faser aus der Abb. 4.10 (rechts) stammte von der Firma Fiber-Core

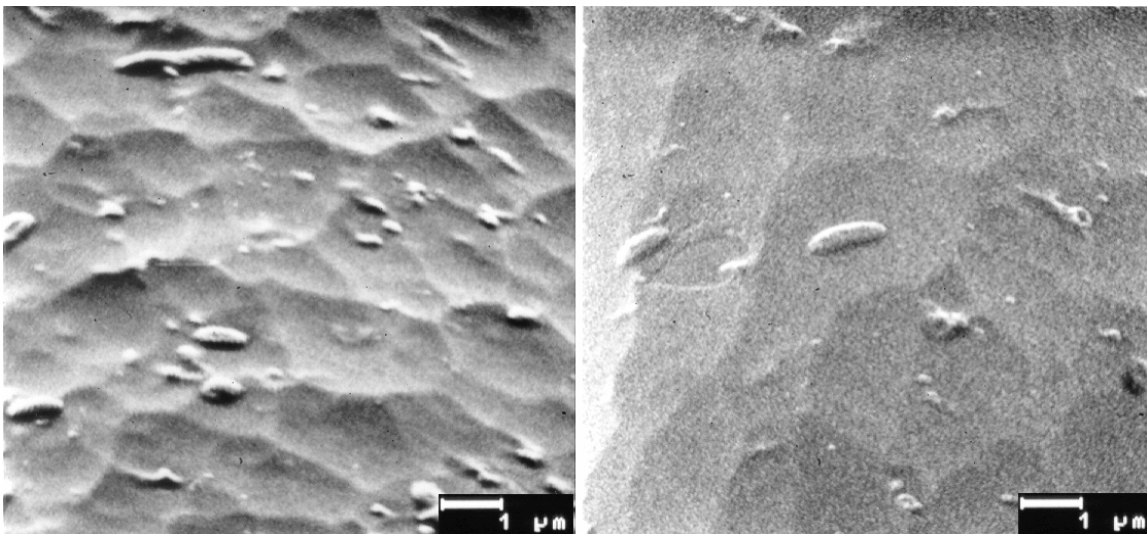
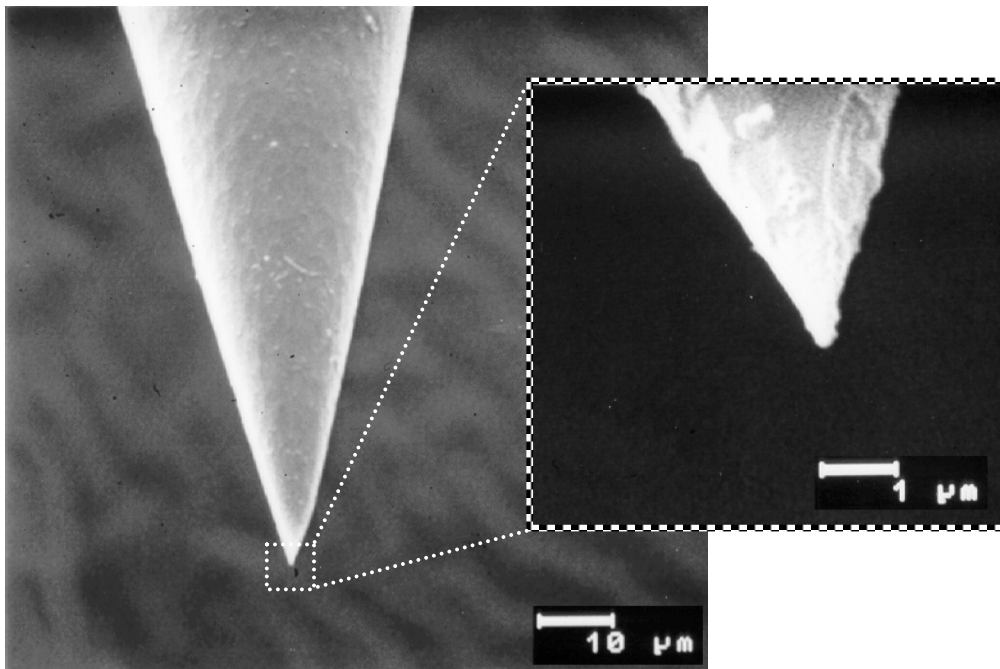


Abb. 4.11 Hier sind die Oberflächen für unterschiedliche Ätzzeiten abgebildet. Das linke Bild zeigt eine Oberfläche nach einer Ätzzeit von 80min und das rechte nach 120min.



und fand bei uns keine weitere Verwendung.

Das Hauptaugenmerk dieser Untersuchungen lag auf einer Abschätzung der möglichen Apertur; da jedoch die gesamte Spitze mit Gold bedeckt wurde, existiert keine Apertur. Deshalb kann eine mögliche Apertur nur anhand der Form der Spitze abgeschätzt werden. Eine gute Spitze ist in Abb. 4.12 zu sehen; sie läuft auf einer Skala von  $1\mu\text{m}$  spitz zusammen und weist eine Abrundung an der äußersten Spitze auf, die einen Durchmesser von ca.  $200\text{nm}$  besitzt. Die mögliche Apertur dieser Spitze sollte etwas kleiner sein als dieser Durchmesser und könnte einen Wert von ca.  $150\text{nm}$ - $100\text{nm}$  aufweisen, sofern diese Spitze mit der üblichen Aufdampftechnik bedampft worden wäre. Diese Abschätzung zeigt die gute Qualität dieser Spitze und bestätigt die prinzipielle Möglichkeit mit unserer Methode gute Spitzen für die optische Nahfeldmikroskopie herzustellen. Sicherlich genügen nicht alle geätzten Spitzen diesen Bedingungen, so dass die Qualität einer jeden Spitze in den Messungen selber kontrolliert werden muss, da ein generelles Überprüfen der Spitzen im Vorhinein nicht möglich ist.



*Abb. 4.12 Hier ist eine Spitze abgebildet, die eine Ausdehnung von ca.  $200\text{nm}$  am äußersten Ende besitzt. Spitzen mit ähnlicher Geometrie sind sehr gut als SNOM-Spitze einsetzbar. Wäre diese Spitze leicht von hinten mit Aluminium bedampft worden, so besäße sie sicherlich eine Apertur zwischen  $100\text{nm}$  und  $150\text{nm}$ .*

#### 4.4 Das Erzeugen der Apertur

Grundlegend für das Auflösungsvermögen eines SNOMs ist die Größe der Apertur. Deshalb ist die Herstellung von einer kleinen und runden Apertur von größter Bedeutung; wobei eine gut geätzte Spitze die Voraussetzung dafür schafft. Unsere Aperturen wurden mit einem Abschattungsmechanismus hergestellt. Wie in Abb. 4.13 dargestellt, wird dabei das Aluminium schräg von hinten auf die Glasfaser Spitze aufgedampft, so dass am äußersten Ende der Spitze ein Aufdampfschatten entsteht. Eine stark aufgeraute Spitzenoberfläche kann zu zusätzlichen Abschattungen an der Seite der Glasfaser Spitze führen; diese verursacht Nebenblenden, die eine SNOM-Spitze unbrauchbar machen. Aus diesem Grund ist es bedeutsam, dass die Spitzenoberfläche der geätzten Glasfaser möglichst glatt ist – wie es beim Tube-Etching der Fall ist.

Den Winkel zwischen der Aufdampfrichtung des Aluminiums und der Symmetrieachse der Glasfaser Spitze wurde auf ca.  $75^\circ$  eingestellt. Damit sich auf der gesamten Außenseite eine

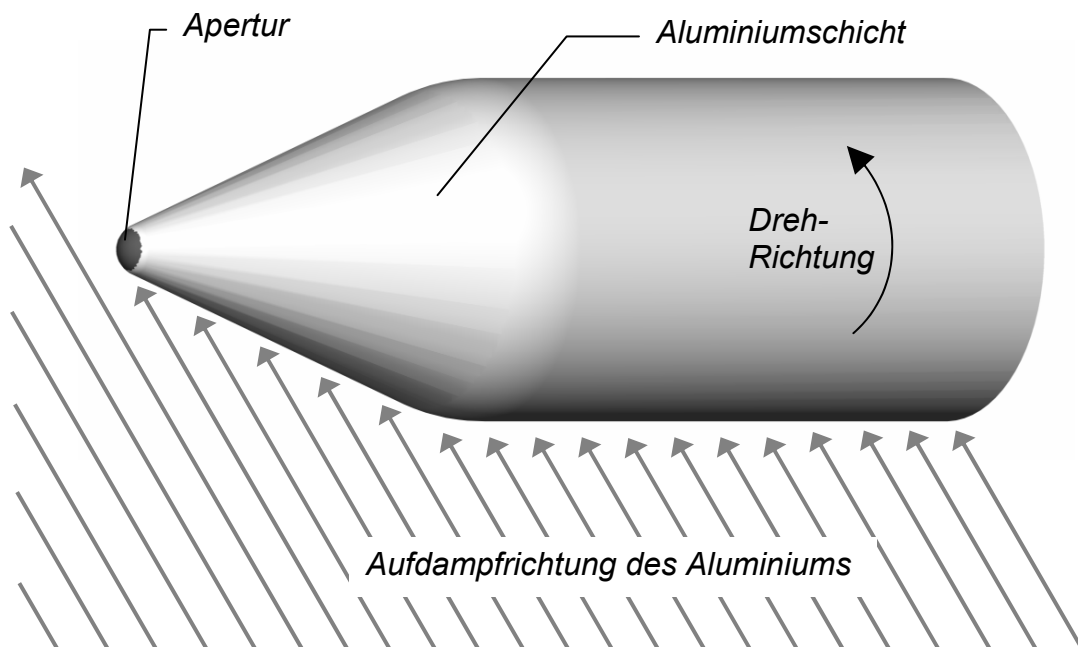


Abb. 4.13 Das Aluminium wird seitlich von Hinten auf die Glasfaser Spitze aufgedampft, so dass an der Apertur ein Aufdampfschatten entsteht und sich dort kein Aluminium absondern kann. Die Glasfaser wird um ihre Symmetrieachse gedreht, damit sich eine gleichmäßige Aluminiumschicht bildet.

Aluminiumschicht bildet, wurde die Glasfaser parallel zu ihrer Symmetrieachse mit ca. 1Hz gedreht. Gleichzeitig können 6 Spitzen in ein und demselben Spitzenhalter (Abb. 4.14) zunächst geätzt und anschließend bedampft werden. Zum Bedampfen wird diese Halterung auf eine Achse eines Getriebemotors befestigt; die Spitzen selbst sind durch ihre Eigenspannung am Halter fixiert. Der Abstand der 6 Spitzen ist ausreichend groß, damit sie sich nicht gegenseitig abschatten.

Die Aluminiumschicht wurde in einer Aufdampfanlage (Abb. 4.15) auf die Spitzen aufgebracht; dabei wurde das Aluminium in einem Wolfram-Schiffchen (Bal-Tec: BU 006050-T) über die Schmelztemperatur von 659°C aufgeheizt, indem eine Spannungsquelle für einen Stromfluss von ca. 80A (bei 1.1V) durch das Schiffchen sorgte. Ein spontanes Aufschmelzen des Aluminiumsubstrates kann den Widerstand des Schiffchens absenken, wodurch eventuell die Temperatur unter die

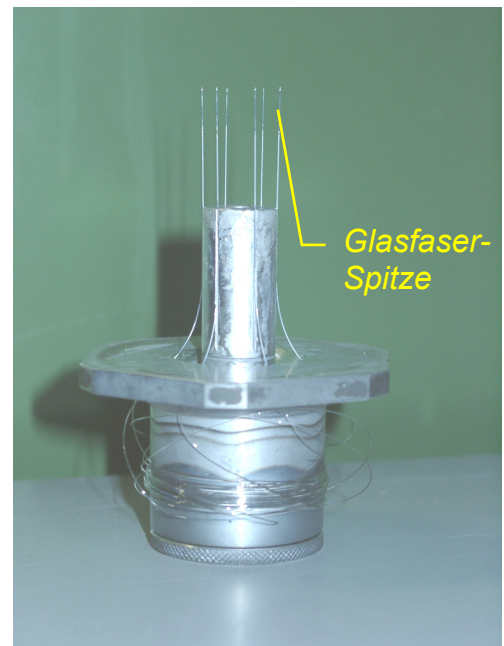


Abb. 4.14 Halterung zum Ätzen und zum Bedampfen von 6 Glasfasern.

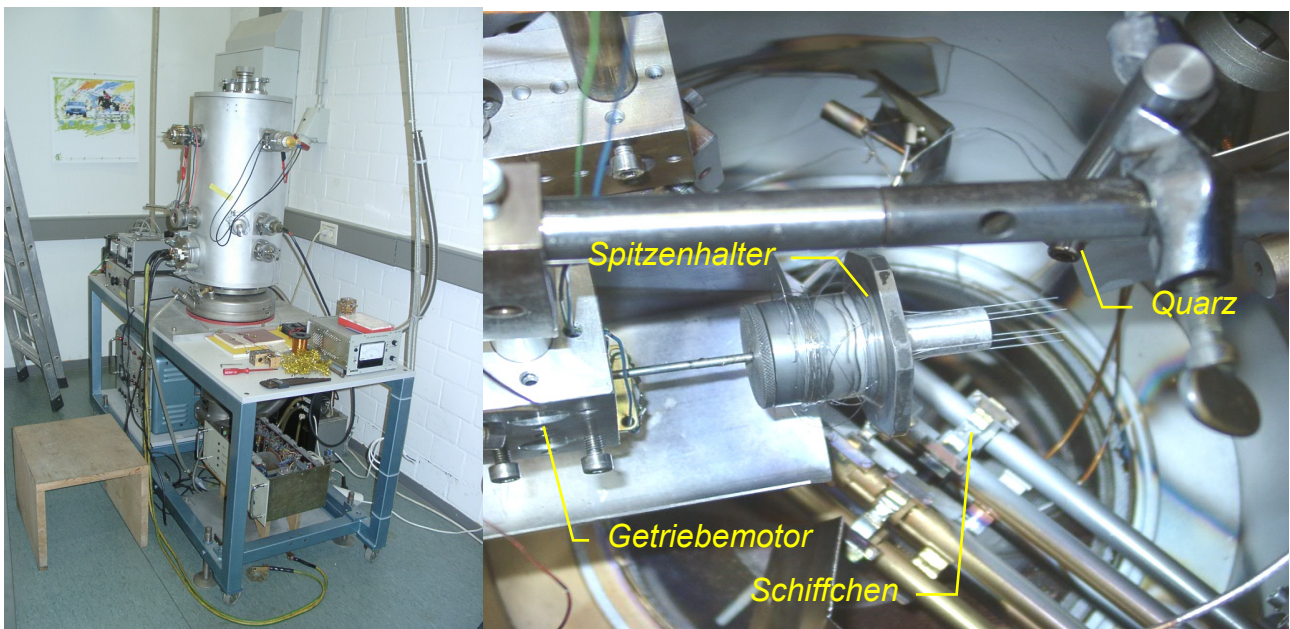


Abb. 4.15 Links: Die Aufdampfanlage zum Aufbringen des Aluminiums auf die Glasfaser. Rechts: Innenansicht der Aufdampfanlage mit dem Getriebemotor, dem Spitzenhalter, dem Aufdampfschiffchen und dem Quarz des Schichtdickemessgerätes.

Schmelztemperatur fällt und der Aufdampfprozess kurzzeitig unterbrochen wird. Der Abstand des Schiffchens zu den Spitzen betrug ca. 10cm und ca. weitere 5cm oberhalb der Spitze war der Messkopf des Quarzschichtdickenmessgerätes (Balzers QSG 301) angebracht. Infolge des Aufdampfens des Aluminiums auf dem Quarz des Schichtdickenmessgerätes verändert sich die Masse und somit die Resonanzfrequenz des Instrumentes. Über die Änderung der Resonanzfrequenz bei bekannter Aluminium-Dichte von  $2.7\text{g/cm}^3$  bestimmt das Quarzschichtdickenmessgerät die Höhe  $h_Q$  der auf dem Quarz aufgetragenen Aluminiumschicht. Diese Höheninformation muss umgerechnet werden, um die Schichtdicke  $h_F$  der Aluminiumschicht auf der Glasfaserspitze zu erhalten, da die Entfernungen des Quarzschichtdickenmessgerätes  $r_Q$  und der Glasfaser  $r_F$  verschieden sind und die Schichthöhen quadratisch von den Entfernungen zur Quelle abhängen. Ferner muss berücksichtigt werden, dass die Glasfasern zylinderförmig sind und sich dadurch die Schichthöhe um den Faktor  $\frac{1}{\pi}$  verringert. Denn das Aufdampfmaterial verteilt sich auf der gesamten Zylinderfläche von  $2\pi r l$ , während die Querschnittsfläche der Faser nur  $2r l$  beträgt. Mit diesen Umrechnungen ergibt sich für die Schichthöhe auf der Faser als Funktion der gemessenen Schichthöhe auf dem Quarzschichtdickenmessgeräte der Zusammenhang:

$$h_F = \frac{1}{\pi} \frac{r_Q^2}{r_F^2} h_Q.$$

*Gl: 4.11*

Dieser ergibt für die oben angegebenen Abstände die Umrechnung:

$$h_F = \frac{1}{\pi} \frac{(15\text{cm})^2}{(10\text{cm})^2} h_Q \cong 0,72 \cdot h_Q$$

*Gl: 4.12*

Optisches Licht hat eine Eindringtiefe in Aluminium von ca. 6.5nm [59]. Eine Schichtdicke von einigen 10nm sollte somit effektiv ein seitliches Austreten des Lichtes aus der Faser verhindern. Auch wenn dieses gewährt ist, können trotzdem bei einer zu dünnen Aluminiumschicht Oberflächenmoden angeregt werden, die ähnlich wie in zylindrischen Wellenleitern kaum mit Verlusten behaftet sind. Diese Moden emittieren an der Oberfläche der Aluminiumschicht Licht, dessen Intensität kann die Lichtemission aus der Apertur überwiegen und somit die räumliche Begrenzung der Apertur aufweitet [59]. Aus diesem

Grund wurden Aluminiumschichten zwischen 70nm und 100nm auf die Glasfaser aufgebracht – wie es auch in der Literatur üblich ist.

Die Aufdampftrate betrug mit 10nm/s einen verhältnismäßig hohen Wert, damit sich möglichst keine Aluminiumkörner ausbilden konnten – dies geschieht, wenn die Aufdampftrate unter 1nm/s liegt [71]. Einen ähnlichen Nebeneffekt bewirkt ein zu hoher Druck in der Aufdampfkammer; der Druck lag während des Aufdampfens bei unter  $10^{-5}$  mbar .

Damit möglichst keine Nebenblenden entstehen, setzt sich unsere Aluminiumschicht aus zwei separat aufgedampften Schichten mit einer Gesamthöhe zwischen 70nm und 100nm zusammen. Es hat sich im Experiment gezeigt, dass es vorteilhaft ist, wenn sich zwischen den beiden Aluminiumschichten eine Oxidationsschicht ausbildet [72].

Aperturen, die mit der Abschattungstechnik erzeugt werden, haben im Idealfall Durchmesser von 50nm bis 100nm. Voraussetzung für diese Technik ist eine Glasfaserspitze, die auf einer Skala von 1µm immer noch spitz erscheint und eine möglichst glatte Oberfläche besitzt. Diese Voraussetzungen werden nur von einem Teil der geätzten Spitzen erfüllen. Es können jedoch ebenfalls schlecht geätzte Spitzen im Nachhinein für das Aufdampfen optimieren werden, indem die Spitzen unter einem bestimmten Winkel geschliffen werden. Held *et al.* [73] haben die Spitzen in einem modifizierten konventionellen *Beveler* für Mikropipetten angeschrägt; zum Schleifen haben sie 50nm große Aluminiumpartikel ( $Al_2O_3$ ) verwendet. Diese Methode setzt jedoch einen hohen technischen Aufwand voraus, genauso wie die Technik des Focuseed-Ion-Beams (FIB). Mit dieser Technologie können sehr saubere und kleine Aperturen von bis unter 50nm produziert werden [74], indem eine vollständig zugekammpte Glasfaserspitze seitlich sehr präzise mit einem sehr schmalen Ionenstrahl abgeschnitten wird.

Eine weitere Möglichkeit, nachträglich eine Apertur am Spitzenende zu erzeugen, basiert auf Elektrolyse [75,76]: Eine mit Silber bedampfte Glasfaser wird mit ihrer Spitze einem elektrolytischen Glas genähert, während eine Spannung zwischen Spitze und Glas ein Abscheiden des Silbers von der Glasfaserspitze auf das elektrolytische Glas bewirkt. Wenn Laserlicht während der Elektrolyse in die Faser eingekoppelt wird, kann anhand der Transmission die Aperturöffnung kontrolliert werden. Die so erzeugten Spitzen haben routinemäßig eine Apertur von 70nm [75].

Abgesehen vom Durchmesser der Apertur ist auch deren Robustheit ausschlaggebend. Hohe Lichtintensitäten können die Spitze lokal aufheizen und die Metallschicht aufreißen (Abb. 4.16) oder langsam verdampfen lassen. Da beispielsweise bei Fluoreszenzexperimenten

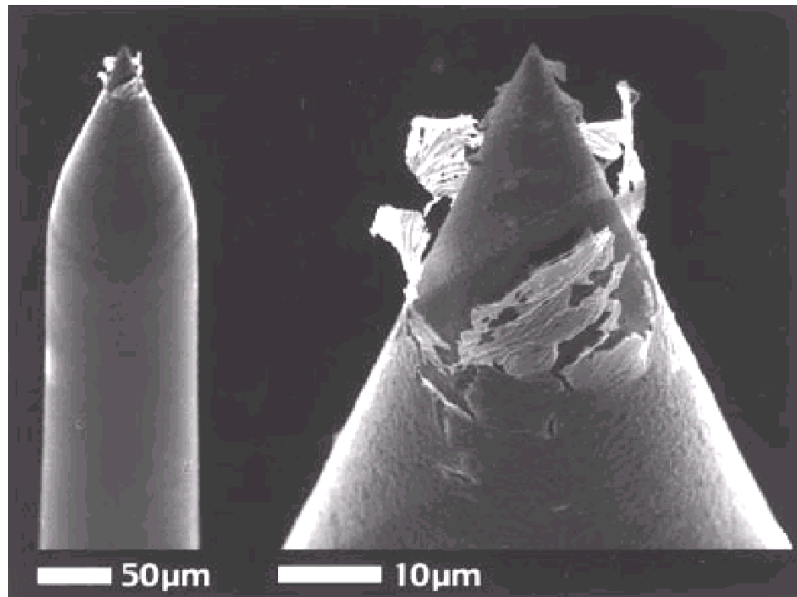


Abb. 4.16 Elektronenmikroskopaufnahme einer SNOM-Spitze. Die Aluminiumschicht hat sich von der Faser abgelöst, verursacht durch eine hohe eingekoppelte Laserintensität. Das Bild entstammt den Arbeit von Stöckel *et al.* [77].

relativ hohe Lichtintensitäten verwendet werden, sollten die Spitzen eine möglichst hohe Zerstörungsschwelle bezüglich der Lichtintensität besitzen. Ein Kriterium für solche Spitzen ist wiederum eine äußerst glatte Spitzenoberfläche, denn jede Unebenheit ist ein lokales Hitzezentrum und möglicherweise der Ursprung einer abgelösten Metallschicht. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die Klumpenbildung beim Aufdampfen des Aluminiums, die aus einem ganz ähnlichen Grund zu einer niedrigen Zerstörungsschwelle führt. Die Klumpenbildung kann verhindert werden, indem gleichzeitig mit dem Aluminium etwas Titan aufgedampft wird [77]. Zusätzlich zu diesen Maßnahmen bewirkt eine Adhäsionsschicht ein erschwertes Ablösen der Aluminiumschicht vom Glas. Dies haben Stöckel *et al.* [77] für eine nur 1nm dicke Adhäsionsschicht aus Chrom oder Titan gezeigt und eine Zerstörungsschwelle von  $277\mu\text{J}$  in Transmission erreicht.

Die Zerstörungsschwelle unserer Glasfaserspitzen ist bislang nicht systematisch untersucht worden, da unser Interesse zunächst bei der Herstellung kleiner Aperturen lag. Die Möglichkeiten zur Verbesserung der Aperturen, beispielsweise mit der Technik des Focused-Ion-Beams, beinhalten sicherlich noch viel Potential, wenngleich der Aufwand und die technischen Voraussetzungen beträchtlich sind.

## **5 Der Scherkraft-Mechanismus**

In der optischen Nahfeldmikroskopie ist ein möglichst geringer Abstand zwischen der Nano-Lichtquelle und der Probenoberfläche Voraussetzung, der unter keinen Umständen größer sein darf als die Lichtquelle selber. Bei der ersten Realisierung eines optischen Nahfeldmikroskops durch Pohl *et al.* [6] wurde die SNOM-Spitze langsam mit einem Piezoelement an die Probenoberfläche angenähert und die Voraussetzung eines kleinen Abstands mit dem einsetzenden Tunnelstrom zwischen Probe und SNOM-Spitze verifiziert. Sicherlich sind in den meisten SNOM-Anwendungen die Proben nicht leitend, so dass ein Tunnelstrom als Abstandsregelung nicht generell in Betracht kommt. Außerdem ist eine Abstandsregelung erstrebenswert, die dynamisch regelt und während eines Scans unabhängig von der Topographie der Probe einen annähernd konstanten Abstand wahrt.

Beim Aufbau unseres optischen Nahfeldmikroskops wurde eine Abstandsregelung gewählt, die auf den Scherkraft-Mechanismus beruht. Dieser Mechanismus findet heutzutage in den meisten optischen Nahfeldmikroskopen Anwendung, auch wenn die konkrete Ausführung variiert. Basis des Scherkraft-Mechanismus ist eine Schwingung, die eine ausgeprägte Resonanz mit einem großen  $Q$ -Faktor aufweist. Jede inelastische oder elastische Kraft, die zusätzlich auf die Schwingung einwirkt, verändert die Resonanzkurve der Schwingung, indem der  $Q$ -Faktor kleiner wird oder sich die Resonanzfrequenz verschiebt. Diese Veränderungen der Amplitude der Schwingung sind einfach zu messen, wenn die Schwingung mit der Resonanz  $\omega_0$  oder in der Nähe dieser Resonanz angeregt wird. Alternativ macht sich eine Verschiebung der Resonanz in einer veränderten Phasenverschiebung zwischen anregender Kraft und Amplitude bemerkbar; dies gilt auch für eine Reduzierung des  $Q$ -Faktors, wenn die Schwingung leicht außerhalb der Resonanz  $\omega_0$  betrieben wird.

Mit dieser resonanten Schwingung können sehr kleine Kräfte detektiert werden, die in der Größe von wenigen nN liegen [78]. Insofern kann das Scherkraftmikroskop mit einem konventionellen Kraftmikroskop (AFM) verglichen werden, das sehr geringe Kräfte misst und unter einer konstanten Kraft eine Topographie der Probe erstellen kann. Anders als beim Kraftmikroskop sind beim Scherkraftmikroskop Kräfte entscheidend, die parallel und nicht normal zur Probenoberfläche wirken. Dies ergibt sich unmittelbar aus der Schwingungsrichtung, die ebenfalls parallel zur Oberfläche gerichtet ist. Welche Kräfte tatsächlich für den Scherkraft-Mechanismus verantwortlich sind, ist noch ungeklärt. Mit dem

Ursprung dieser Kräfte befasst sich ein großer Teil dieses Kapitels, das eine neuartige Möglichkeit zum Erforschen dieser Kräfte vorstellt und somit eine Diskussion über die beteiligten Kräfte erlaubt.

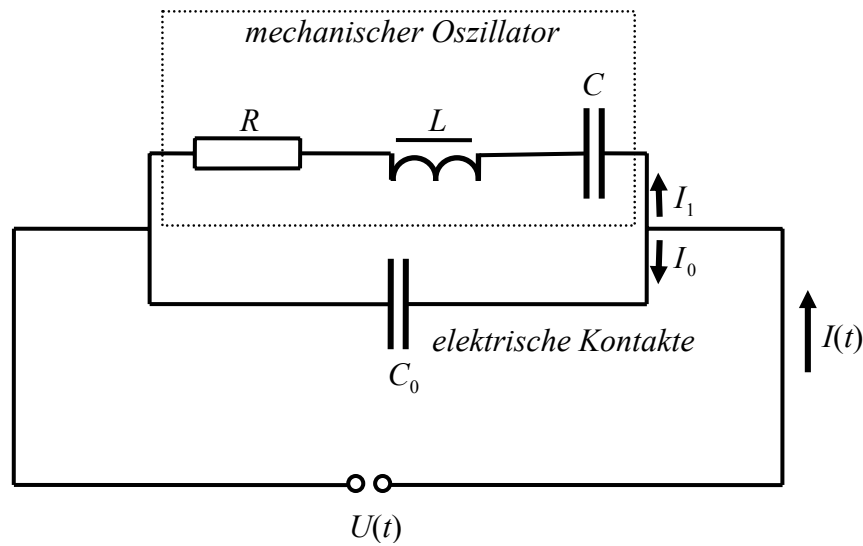
Bevor zur konkreten Beschreibung der Schwingung übergegangen wird, bleibt festzuhalten, dass das Scherkraftmikroskop keinesfalls nur eine hilfreiche Entwicklung zum Regulieren des Abstandes eines optischen Nahfeldmikroskops ist, sondern vielmehr ein eigenständiges Mikroskop – vergleichbar mit einem konventionellen Kraftmikroskop (AFM). Es ermöglicht die Messungen der Topographie einer Probe, die auch simultan mit dem optischen Bild eines optischen Nahfeldmikroskops aufgenommen werden kann.

## **5.1 Die Stimmgabel als Scherkraftmikroskop**

Damit bei einem optischen Nahfeldmikroskop in Verbindung mit einem Scherkraftmikroskop die Nano-Lichtquelle möglichst nah an die Probenoberfläche gelangt, muss die SNOM-Spitze und die Spitze des schwingenden Systems des Scherkraftmikroskops prinzipiell identisch sein. Eine Art der Realisierung ist es, die SNOM-Spitze selbst mit ihren eigenen Rückstellkräften als Oszillator zu benutzen und diese mit einem Piezoelement mechanisch zum Schwingen anzuregen. So ging Betzig *et al.* [79] in einem der ersten Experimente zur Scherkraftmikroskopie vor. Neben der Anregung der Oszillation muss aber auch die tatsächliche Amplitude der SNOM-Spitze bestimmt werden. Dies erlaubt eine interferometrische Technik [80], bei der jedoch als Nachteil Streulicht abfällt, welches bei SNOM-Messungen erheblich stört. Alternativ ermöglicht ein zweites Piezoelement eine Messung der Amplitude, wenn die Oszillation der SNOM-Spitze eine Kraft auf dieses Piezoelement ausübt und in dieses eine Spannung proportional zur Amplitude induziert [81]. Eine Weiterentwicklung und eine noch einfachere Handhabung verbergen sich hinter der Verwendung einer sogenannten Stimmgabel. Diese Stimmgabel ist ein U-förmiges Piezoelement, das bei einer symmetrischen Schwingung eine sehr ausgeprägte Resonanz mit der Resonanzfrequenz von 32768kHz aufweist. Bei der Verwendung einer Stimmgabel wird die SNOM-Spitze seitlich an einen Arm der Gabel festgeklebt, so dass beide zusammen – Stimmgabel und SNOM-Spitze – das oszillierende System bilden. Die Frequenz des Systems hängt im Wesentlichen von der Stimmgabel ab, während die angeklebte SNOM-Spitze die



ursprüngliche Resonanzfrequenz der Stimmgabel etwas verschiebt – entweder zu höheren oder zu niedrigeren Frequenzen, je nachdem wie die SNOM-Spitze an die Stimmgabel angeklebt wurde. Der Fortschritt dieser Methode liegt darin, dass zum Anregen der Oszillation und zum Bestimmen der Amplitude nur noch ein Piezoelement – nämlich die Stimmgabel – benötigt wird. Die Spannung eines Frequenzgenerators regt die Oszillation an und erzeugt einen Strom, der ein Maß für die Amplitude der Schwingung darstellt. Die konkrete Beschaltung der Stimmgabel ist im Abschnitt 3.3 ausgeführt.



*Abb. 5.1 Der elektrische Oszillator, der die mechanische Schwingung beschreibt und die Streukapazitäten der Kontakte berücksichtigt. Auf diesem Oszillator basiert das Modell zum Anfitten der gemessenen Resonanzkurve.*

Die mechanische Schwingung entspricht der eines harmonischen Oszillators, da von einer linearen Abhängigkeit der Rückstellkraft ausgegangen werden kann – zumindest dann, wenn die SNOM-Spitze nicht durch den Scherkraft-Mechanismus beeinflusst wird. Weil aber Spannung und Strom die beschreibenden Größen der Oszillation sind, muss die mechanische Schwingung durch einen elektrischen Oszillator ausgedrückt werden. Dies übernimmt der Schaltkreis aus Abb. 5.1, der eine äquivalente Darstellung der mechanischen Schwingung ist und gleichzeitig die Streukapazität der Kontakte impliziert. Das Verhalten von Strom und Spannung ergibt sich aus der linearen Differentialgleichung

$$L \ddot{I}_1 + R \dot{I}_1 + \left( \frac{1}{C} + \frac{1}{C_0} \right) I_1 = \frac{1}{C_0} I,$$

*Gl: 5.1*

die sich – ausgehend von einer oszillierenden Spannung  $U(t) = U_0 \exp(i\omega t)$  als Anregung – umformt zu:

$$\ddot{I} + \frac{R}{L} \dot{I} + \frac{1}{LC} I = \frac{\omega C_0}{L} \left[ -R\omega + i \cdot \left( \frac{1}{C_0} + \frac{1}{C} - L\omega^2 \right) \right] \cdot U_0 \cdot \exp(i\omega t)$$

Gl: 5.2

Mit der Einführung der Resonanzfrequenz  $\omega_0 = 1/\sqrt{LC}$  und des  $Q$ -Faktors  $Q = \sqrt{L}/(R\sqrt{C})$  der mechanischen Schwingung sowie der Antiresonanzfrequenz  $\omega_a = \omega_0 \sqrt{1+1/k}$  und der Kopplungskonstanten  $k = C_0/C$ , die die Kapazitäten erhält, schreibt sich die Differentialgleichung wie folgt um:

$$\ddot{I} + \frac{\omega_0}{Q} \dot{I} + \omega_0^2 I = \omega C_0 \left[ i \cdot (\omega_a^2 - \omega^2) - \frac{\omega_0 \omega}{Q} \right] \cdot U_0$$

Gl: 5.3

Die allgemeine Lösung dieser Gleichung ist

$$I(t) = \left[ A \exp\left(-\frac{\omega_0}{2Q} t\right) \exp(-i(\omega - \omega_a)t) + B \exp\left(-\frac{\omega_0}{2Q} t\right) \exp(-i(\omega + \omega_a)t) + Y(\omega) \right] U_0 \exp(i\omega t)$$

Gl: 5.4

, wobei  $\omega_a = \omega_0 \sqrt{1 - (2Q)^{-2}}$  die gedämpften Eigenfrequenz der mechanischen Schwingung ist. Die ersten beiden Terme beschreiben den Einschwingvorgang, da deren komplexe Amplituden exponentiell abfallen. Der letzte Term ist die stationäre Lösung und hat die Form:

$$Y(\omega) = \frac{\omega C_0 \left[ i \cdot (\omega_a^2 - \omega^2) - \frac{\omega_0 \omega}{Q} \right]}{(\omega_0^2 - \omega^2) + i \frac{\omega_0 \omega}{Q}}$$

Gl: 5.5

Diese Amplitude ist eine komplexe Funktion; sie gibt die Amplitude des Stroms und die Phasenverschiebung zwischen Strom und Spannung in Abhängigkeit von  $\omega$  an.

Um einen Aufschluss der mechanischen Schwingung in unseren Untersuchungen zu erhalten, kann diese komplexer Amplitude  $Y(\omega)$  gemessen und die Parameter  $\omega_0$  und  $Q$  angefitet werden. Ein fehlerfreier Fit setzt voraus, dass der Charakter der theoretischen Kurve auch tatsächlich durch den Bereich der aufgenommenen Messdaten zum Ausdruck kommt. Folglich sind die Daten um die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  mit einer Breite, in der sich die

komplexe Amplitude stark verändert, zu verwenden. Anstelle den Real- und Imaginärteil der komplexen Amplitude anzufitten, kann äquivalent der Betrag und die Phase genommen werden. Die Aufgabe besteht nun darin, zwei separate Funktionen – Betrag und Phase – an die beiden entsprechenden Datensätze anzufitten, wobei die Fitparameter gleichzeitig für beide Funktionen optimiert werden sollen. Diese Bedingung kann erfüllt werden, indem eine Fallunterscheidung in das Fitmodell integriert wird: Ein nicht variabler separater Parameter  $p1$  wird für den einen Datensatz  $=0$  und für den anderen  $=1$  gesetzt, so dass anhand dieses Parameters unterschieden werden kann, welche Funktion aktuell in der Fitroutine angepasst werden soll. Das Fitmodell hat folgende Form:

$$\text{if } (p1 < 1) \left\{ y = \text{sqrt} \left( \frac{C_0^2 \omega^2 \left( \omega^2 \omega_0^2 + Q^2 \left( \omega^2 - (\omega_0 + A)^2 \right)^2 \right)}{\left( \omega^2 \omega_0^2 + Q^2 \left( \omega^2 - \omega_0^2 \right)^2 \right)} \right) \right\}$$

$$\text{else } \left\{ y = \text{atan} \left( \frac{\omega^2 \omega_0^2 + Q^2 \left( \omega^2 - \omega_0^2 \right) \left( \omega^2 - (\omega_0 + A)^2 \right)}{Q \omega \omega_0 \left( (\omega_0 + A)^2 - \omega_0^2 \right)} \right) \cdot \frac{180}{\pi} + B \right\}.$$

*Gl: 5.6*

Insgesamt gibt es 5 Parameter, die bei der Fitroutine angepasst werden:

$\omega_0$  : Resonanzfrequenz der mechanischen Schwingung

$Q$  :  $Q$ -Faktor der mechanischen Schwingung

$C_0$  : Streukapazität der Kontakte

$A$  : Die Abweichung der Antiresonanzfrequenz  $\omega_a$  von der Resonanzfrequenz  $\omega_0$   
 $(\omega_a = \omega_0 + A)$ .

$B$  : Beliebige Phasenverschiebung

Der Parameter  $B$  wurde in das Modell integriert, da die Referenzphase des Lock-In-Amplifiers unbekannt ist. Ferner wurde der Parameter  $A$  anstelle von  $\omega_a$  angepasst, da der Kurvenverlauf der komplexen Amplitude  $Y(\omega)$  stark von der Differenz  $\omega_a - \omega_0$  abhängt und im Fit die Abhängigkeit des Parameters  $A$  von  $\omega_0$  kleiner ist als die des Parameters  $\omega_a$  von  $\omega_0$ .

Abb. 5.2 zeigt einen Fit einer typischen Resonanzkurve. Sowohl die Phase als auch die Amplitude lassen sich mit denselben Parametern sehr gut anpassen. Das Ergebnis des Fits ergibt für die entsprechenden Parameter folgende Werte:

$$\omega_0 = 32027.90 \pm 0.06 \text{ Hz}$$

$$Q = 1458 \pm 8$$

$$C_0 = 0.00039 \pm 10^{-6} \text{ F}$$

$$A = 26.87 \pm 0.09 \text{ Hz}$$

$$B = -50.95 \pm 0.06^\circ$$

Die geringen Fehler weisen auf einen korrekten Fit hin und darauf, dass die verschiedenen Parameter sich gegenseitig wenig beeinflussen. Der  $Q$ -Faktor kann stark von Spitze zur Spitze variieren; in diesem Fall liegt er mit 1458 sehr hoch und kann bei anderen Spitzen durchaus um einen Faktor 5 kleiner sein. Die Amplitude des Stroms besitzt bei der Resonanzfrequenz ein Extremum in der ersten Ableitung im Gegensatz zur Resonanzkurve eines harmonischen Oszillators, die an der Resonanz selbst ein Maximum hat. Dieser Vergleich macht deutlich, dass die Amplitude des Stroms nicht viel mit der tatsächlichen Amplitude der mechanischen Schwingung gemein hat – und ähnliches gilt für die Phase. Trotzdem stimmen die angefitzten Parameter  $\omega_0$  und  $Q$  der komplexen Amplitude  $Y(\omega)$  mit den entsprechenden Parametern der tatsächlichen mechanischen Schwingung überein; dies haben Vergleichsmessungen von

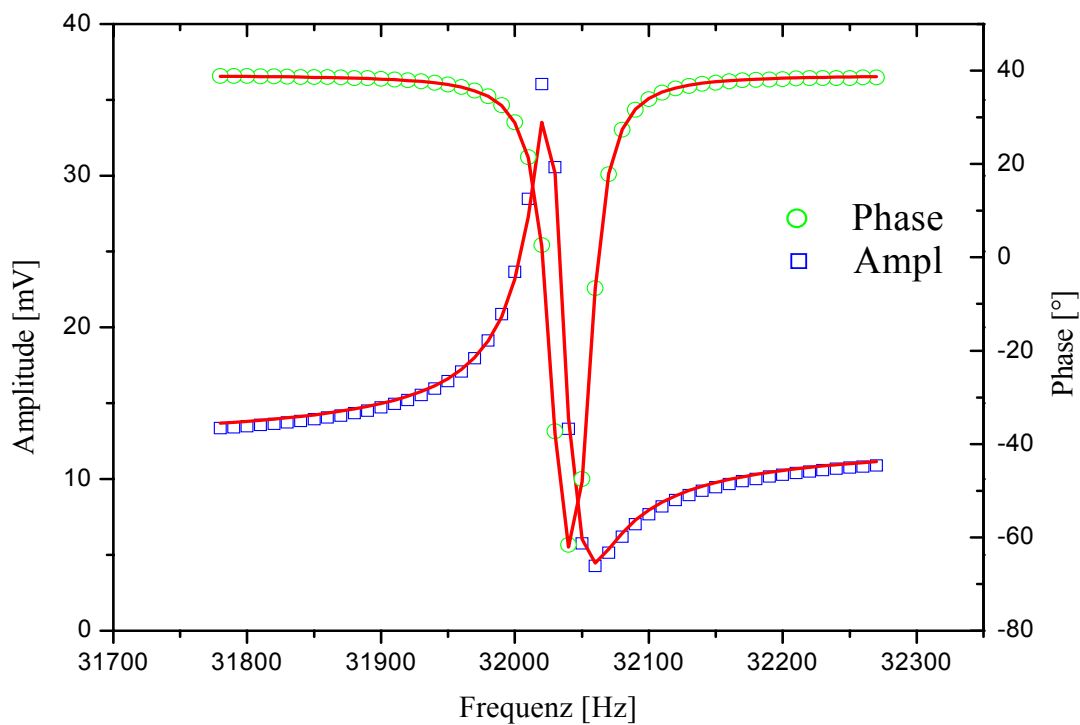


Abb. 5.2 Die Resonanzkurven für die Amplitude und für die Phase einer Stimmgabel, an der eine Glasfaser Spitze angeklebt ist. Die Kurven sind an den gemessenen Datenpunkte angefitzt worden.

Lippetz *et al.* [82] gezeigt, bei denen die mechanische Schwingung mit einem Interferometer zusätzlich zur Resonanzkurve des Stroms gemessen wurde. Dieser Zusammenhang gestattet es, die Phasenverschiebung der tatsächlichen Auslenkung zur anregenden Spannung anhand der angefitteten Parameter für die jeweilige Frequenz  $\omega$  zu berechnen. Auch das Verhalten der Amplitude der mechanischen Schwingung in Abhängigkeit von  $\omega$  lässt sich so – bis auf einen Vorfaktor – berechnen. Aber dies gilt nur für den Fall, dass die Parameter bekannt sind. In unserem Fall bedeutet dies, dass die Stimmgabel keine Wechselwirkung mit der Oberfläche eingeht.

Obwohl die maximale Amplitude der mechanischen Schwingung in unseren Messungen nicht zugänglich ist, kann von einem Erfahrungswert ausgegangen werden, den unterschiedliche Gruppen [83,84,85] in Interferenzmessungen gesammelt haben, nämlich dass die Resonanzamplitude nur einige nm beträgt.

## **5.2 Die Zusammenhänge im Scherkraft-Mechanismus**

Wenn die SNOM-Spitze an eine Oberfläche herangeführt wird und die Scherkraft zum Tragen kommt, dann treten Kräfte auf, die sich in einer veränderten Resonanzkurve bemerkbar machen. Um einen Eindruck zu gewinnen, wie sich die Resonanzkurve verändern kann, wird das Verhalten der Resonanzkurve eines gedämpften harmonischen Oszillators betrachtet. Kennzeichnend für diese ist die Lage der Resonanz, die gleich der Resonanzfrequenz der erzwungenen Schwingung ist,

$$\omega_e = \sqrt{\frac{D}{m} - \frac{k^2}{4m^2}}$$

*Gl: 5.7*

und die Höhe der Resonanz

$$z_{\max} \propto \frac{1}{\omega_0^2 \sqrt{\frac{1}{Q^2} - \frac{1}{4Q^4}}},$$

*Gl: 5.8*

die sich für große  $Q$ -Faktoren durch

$$z_{\max} \propto \frac{1}{\omega_0^2 \sqrt{\frac{1}{Q^2} - \frac{1}{4Q^4}}} \approx \frac{Q}{\omega_0^2} \propto \frac{1}{k\sqrt{D}}$$

Gl: 5.9

ersetzen lässt. Hierbei bezeichnet  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz der ungedämpften Schwingung,  $k$  den Reibungskoeffizienten und  $D$  die Federkonstante. Die äußeren Scherkräfte können entweder eine erhöhte Reibung bewirken oder als eine Art zusätzliche Federkraft auftreten. Beides veranlasst eine weniger ausgeprägte Resonanz, d.h. die Höhe der Resonanz nimmt ab. Wie sich die Lage der Resonanz im Experiment verschiebt, lässt sich nicht vorhersagen, da ein erhöhter Reibungskoeffizient die Resonanz zu kleineren Frequenzen verschiebt und eine zusätzliche Federkonstante genau den gegensätzlichen Effekt hervorruft. Ganz ähnlich verhält sich die komplexe Amplitude des Stroms, die im vorigen Abschnitt untersucht wurde: Eine gesteigerte Dämpfung verringert die Ausprägung der Resonanz, so dass die Differenz zwischen Maximum und Minimum der realen Amplitude kleiner wird und dass das Minimum der Phase nicht mehr einen so tiefen Wert erreicht.

Solange die reale Amplitude des Stroms als Regelsignal dient, darf die Schwingung nicht exakt in der Resonanz angeregt werden, sondern mit der Frequenz, bei der die Amplitude maximal ist. Denn nur in diesem Fall verringert sich die Amplitude, egal welche Art von Scherkraft wirkt. Für die Phase als Regelsignal muss dagegen aus den identischen Gründen mit der Resonanzfrequenz angeregt werden.

Wie sich die Amplitude und die Phase konkret ändern, folgt aus den Kräften, die beim Scherkraft-Mechanismus wirken und die das Thema des nächsten Abschnittes sind.

### 5.3 Experimente zum Bestimmen der Kräfte im Scherkraft-Mechanismus

Die Frage nach dem Ursprung des Scherkraft-Mechanismus ist noch nicht vollständig gelöst. Die Diskussion in der Literatur über die wirkenden Kräfte bringt immer wieder zwei Mechanismen in den Vordergrund: Das sogenannte Klopfen und die Viskosität.

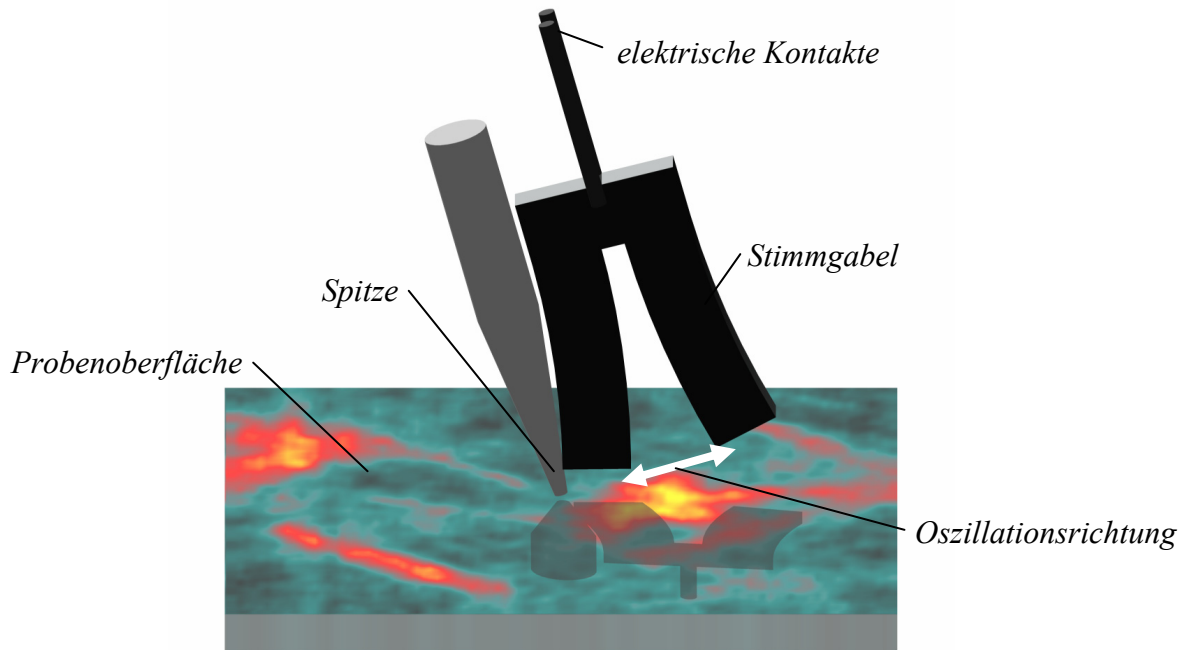


Abb. 5.3 Darstellung des Klopf-Mechanismus. Die Oszillationsrichtung der Spitze ist nicht parallel zur Probenoberfläche, deshalb variiert der Abstand zwischen der Spitze und der Oberfläche mit der Oszillation. Beim Klopfen berührt die Spitze zeitweise die Oberfläche, wenn der Abstand so gering ist, dass sie im linken Teil der Oszillation Kontakt mit der Oberfläche eingeht.

Unter Klopfen wird verstanden, dass die SNOM-Spitze bei ihren Oszillationen die Oberfläche nur an einer Stelle berührt, so wie es in der Abb. 5.3 skizziert ist. Reibung tritt bei diesem Mechanismus im Idealfall nicht auf, denn wenn die SNOM-Spitze die Oberfläche berührt, verharrt die Spitze an dieser Stelle und jede weitere Auslenkung der Stimmgabel führt zu einer Verbiegung und damit zu einer implizierten Verspannung der SNOM-Spitze. Folglich bewirkt das Klopfen scheinbar eine Erhöhung der Federkonstanten; dennoch muss berücksichtigt werden, dass die zusätzliche Federkraft nicht während der gesamten Schwingung wirkt, sondern nur für die Zeit, solange die Spitze die Oberfläche berührt. Als Konsequenz kann in der Oszillation ein unharmonischer Term auftreten. Wird die Geometrie des Klopfens etwas genauer betrachtet, dann berechnet sich die Höhenänderung bei einer

Halbschwingung – mit einem Schwingungsarm der Stimmgabel inklusive der überstehenden SNOM-Spitze von  $l=10\text{mm}$  und einer Amplitude von  $a=5\text{nm}$  – zu:

$$h = l - \sqrt{l^2 - a^2} \cong 1.25 \cdot 10^{-15} \text{ m}$$

*Gl: 5.10*

Dieser Wert unterschreitet erheblich den Durchmesser eines Wasserstoffatoms ( $10^{-10}\text{m}$ ) und ist somit ein utopischer Wert, der den Klopfmechanismus nicht erklären kann. Anders sieht es aus, wenn die SNOM-Spitze nicht exakt senkrecht zur Oberfläche steht, wie es in der Berechnung der Gl: 5.10 vorausgesetzt war, sondern einen Winkel von  $\gamma$  zur Flächennormalen aufweist. In diesem Fall ergibt sich für einen Winkel von beispielsweise  $\gamma = 15^\circ$  eine Gesamthöhendifferenz von

$$h_{\text{ges}} = 2 \cdot (h \cos \gamma + a \sin \gamma) \cong 2.6 \cdot 10^{-9} \text{ m},$$

*Gl: 5.11*

während einer Halbschwingung. Diese Höhendifferenz nimmt einen Wert an, der groß genug ist, um den Klopfmechanismus, bei dem die SNOM-Spitze nur eine gewisse Zeit eine Wechselwirkung mit der Oberfläche eingeht, anschaulich zu erklären. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass der Klopfmechanismus nur eine mögliche Erklärung des Scherkraft-Mechanismus ist, wenn ein Winkel über ca.  $10^\circ$  zwischen SNOM-Spitze und Flächennormalen existiert. Sollte jedoch die SNOM-Spitze exakt senkrecht zur Oberfläche stehen, dann kann zumindest bei atomar ebenen Oberflächen der Klopfmechanismus ausgeschlossen werden.

Wenn ein Scherkraftmikroskop an Luft betrieben wird, ist es unvermeidlich, dass sich auf jeder Oberfläche ein Wasserfilm ausbildet. Dieser Wasserfilm besitzt eine Viskosität, die die Bewegung der SNOM-Spitze im Wasserfilm abbremst. Die Viskosität kann stark mit der Lage variieren; dies ist der Fall bei hydrophilen Oberflächen, dort sind die untersten Lagen eines Wasserfilms sehr fest mit der Oberfläche verankert und können bezüglich der Festigkeit den Charakter eines Festkörpers aufweisen. Dieses Verhalten nimmt mit höherer Lage ab, bis der Wasserfilm die Viskosität von Wasser angenommen hat. Wenn die SNOM-Spitze langsam in den Wasserfilm eintaucht, nimmt die Reibung, die die Oszillation durch die Viskosität erfährt, aus zwei Gründen mit dem Eintauchen zu: Zum einen nimmt die Viskosität zur Oberfläche hin zu und zum anderen vergrößert sich das Volumen, welches in den Wasserfilm eintaucht.

Die beiden erwähnten Mechanismen, die möglicherweise den Scherkraft-Mechanismus verursachen, unterscheiden sich vor allem in der Art der wirkenden Kräfte: Der



Klopffmechanismus wird durch elastische Kräfte getragen, während die Viskosität auf Reibungskräften basiert. Dementsprechend erhöhen die Mechanismen die Federkonstante  $D$  beziehungsweise die Reibungskonstante  $k$  der Oszillation und wirken sich unterschiedlich auf die Resonanzkurve aus (siehe Abschnitt 5.2). Der Klopffmechanismus bewirkt zudem eine Nichtlinearität, die die Art der Resonanzkurve ändern kann.

Ein weiterer möglicher Ursprung für die Scherkräfte kann eine Wasserbrücke sein, die sich zwischen Spitze und Wasserfilm ausbildet – noch bevor die Spitze den Wasserfilm berührt. Diese Wasserbrücke kann sich beim Annähern der Spitze sehr schnell aufbauen, so dass sich die Oszillationsamplitude abrupt verkleinert. Entsprechendes gilt für das Abreißen der Wasserbrücke beim Entfernen der Spitze von der Oberfläche.

*Van der Waals-Kräfte* können weitgehend als Scherkräfte ausgeschlossen werden, da sie senkrecht zur Oberfläche wirken und somit fast parallel an der SNOM-Spitze angreifen. So ist deren Wirkung zu klein, als dass sie gemessen werden könnten [86]. Elektrostatische Kräfte zeigen ebenfalls senkrecht auf die Oberfläche und können, wenn sie durch eine Spiegelladung hervorgerufen werden, ohnehin nur bei metallischen Oberflächen eine Rolle spielen [87].

### **5.3.1 Bestimmung der Annäherungskurve**

Für ein besseres Verständnis der Kräfte und deren Auswirkung auf die Oszillation wurden Annäherungskurven aufgenommen. Diese zeigen das Verhalten von Amplitude und Phase des Stroms in Abhängigkeit von dem Abstand zwischen Spitze und Probenoberfläche. In Abb. 5.4 ist eine Annäherungskurve dargestellt, bei der eine mit Gold bedampfte Glasfaserspitze langsam an ein Glassubstrat angenähert wurde. Die  $x$ -Achse gibt den Abstand in nm an, wobei die Nulllage nicht exakt bestimmbar ist. Von rechts kommend, hat die Amplitude zunächst einen konstanten Wert, bevor die ersten Kräfte sich bemerkbar machen und die Amplitude in einem Bereich von ca. 50nm immer schneller abfällt. Anschließend nimmt die Amplitude für weitere 50nm linear mit dem Abstand ab, bis schließlich mit einer immer langsameren Abnahme ein beinahe konstant niedriger Wert erreicht ist. Eine wesentliche Aussage einer Annäherungskurve ist die Arbeitsdistanz; dies ist die Distanz, über die die Amplitude um einen Großteil ihrer Gesamtänderung abfällt. Dies ergibt für die Annäherungskurve aus Abb. 5.4 eine Arbeitsdistanz von ca. 74nm, welches ein recht hoher aber durchaus realistischer Wert im Vergleich mit Werten aus der Literatur ist, die in der

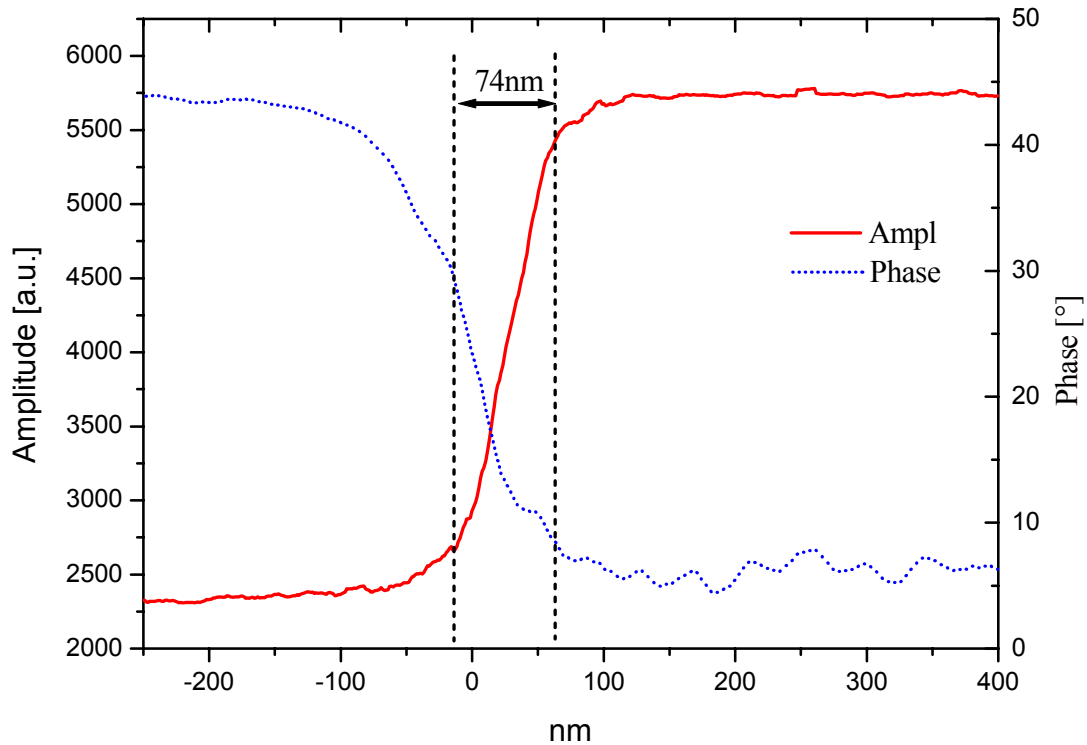


Abb. 5.4 Die Annäherungskurve beim Scherkraft-Mechanismus. Sie zeigt die Abnahme der Amplitude, wenn der Abstand  $z$  zwischen der Goldspitze und der Oberfläche von rechts nach links reduziert wird. Auch das entsprechende Verhalten der Phase ist aufgezeigt. Die Arbeitsdistanz ist durch den Bereich zwischen den beiden senkrechten Linien gegeben.

Regel Arbeitsdistanzen zwischen 10nm und 70nm besitzen [87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95]. Dieser hohe Wert weist darauf hin, dass der Klopfmechanismus bei unseren Messungen auf keinen Fall der einzige Beitrag zum Scherkraft-Mechanismus sein kann. Denn wenn die Oszillationsamplitude tatsächlich nicht größer als 5nm ist, wovon ausgegangen wird, da die gleiche Amplitude von 10mV zum Anregen der Oszillation verwendet wurde, die andere Gruppen ebenfalls benutzen, dann kann die Distanz zwischen der Höhe, bei der der Klopfmechanismus gerade einsetzt, und der Höhe, bei der die Spitze vollständig die Oberfläche berührt, nur einige nm betragen. Folglich müsste die Arbeitsdistanz einen ähnlich kleinen Wert besitzen. Deshalb ist es wahrscheinlich, dass weitere Scherkräfte wirken, die insbesondere von einem recht dicken Wasserfilm auf dem Glassubstrat – aber auch auf der Spitze – herrühren. Eine andere Erklärung für die hohe Arbeitsdistanz könnte die Vermutung sein, dass die Spitze sich im Bereich der Arbeitsdistanz elastisch verformt. Eine inelastische Verformung ist nicht möglich, weil dies in hintereinander aufgenommenen Annäherungskurven durch eine Verschiebung der Nulllage erkennbar sein müsste. Falls das Regelsignal des Scherkraft-Mechanismus die Amplitude ist, weist der Verlauf der entsprechenden Annäherungskurve auch auf die Auswirkungen hin, die durch die Wahl des

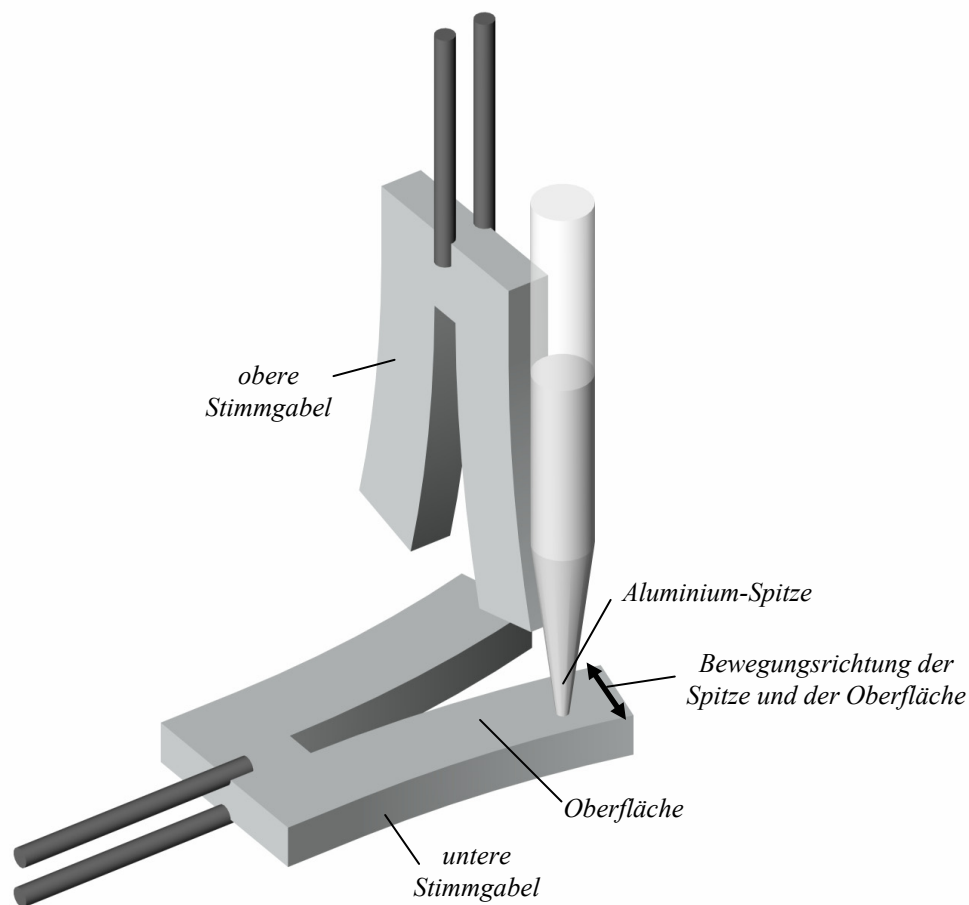
Setpoints hervorgerufen werden. Der Setpoint bezeichnet den Amplitudenwert, auf den die Elektronik die Amplitude nachregelt und im Mittel konstant hält. Wie schnell die Elektronik eine Topographieänderung nachregelt, ergibt sich unter anderem aus der Annäherungskurve: Wird eine plötzliche Topographieänderung von 10nm angenommen, so bestimmt die Steigung der Annäherungskurve zwischen dem Setpoint und einem um 10nm entfernten Punkt die Regelgeschwindigkeit. Je nachdem, ob die Topographieänderung positiv oder negativ ist, kann sich die Regelgeschwindigkeit unterscheiden, sofern die Annäherungskurve am Setpoint gekrümmt ist. Dies kommt in der Praxis vor, wenn ein Setpoint nur gering unterhalb der maximalen Amplitude gewählt wird. In diesem Fall zieht die Spitze bei einer Topographieänderung sehr schnell zurück, fährt aber nur langsam wieder an die Oberfläche heran.

Ferner muss bei der Wahl des Setpoints berücksichtigt werden, dass sich eventuell ein Wasserfilm auf der Oberfläche befindet und bei einem zu hohen Setpoint der Abstand zur wirklichen Probenoberfläche 50nm und mehr betragen kann. Als Konsequenz kann dies eine schlechte topographische Auflösung zur Folge haben und bei Messungen mit dem optischen Nahfeldmikroskop die optische Auflösung verschlechtern.

Das Verhalten der Phase bei der Annäherung ist sehr ähnlich dem der Amplitude, wobei der Unterschied darin besteht, dass die Phase mit der Annäherung zu und nicht abnimmt.

### **5.3.2 Experiment zum Detektieren der Scherkräfte**

Im vorangegangenen Abschnitt konnte die Existenz von Scherkräften gezeigt werden; die Art der Kräfte konnte jedoch nur indirekt über die Arbeitsdistanz vermutet werden. Hier wird versucht, eine konkretere Aussage über den Ursprung der Scherkräfte zu erhalten. Dazu wird eine neuartige Versuchsanordnung vorgestellt, die auf zwei separaten Stimmgabeln basiert. An den Arm der einen Stimmgabel ist ein Aluminiumstück geklebt, welches die übliche Glasfaserspitze ersetzt. Die andere Stimmgabel wird an einem Arm mit etwas Sekundenkleber behandelt, um die Resonanzfrequenz dieser Stimmgabel gezielt zu verändern. Auf diese Weise können für beide Stimmgabeln fast die gleiche Resonanzfrequenz eingestellt werden. Die Anordnung der Stimmgabeln zueinander ist in der Abb. 5.5 dargestellt. Dabei dient die Stimmgabel mit dem Aluminiumstück als gewöhnliches Scherkraftmikroskop. Die „saubere“ Seite des Arms der anderen Stimmgabel stellt im Prinzip die Probe dar, obgleich auch diese



*Abb. 5.5 Die Anordnung der beiden Stimmgabeln zueinander, um die Scherkräfte zu messen. Beide Stimmgabeln arbeiten als Scherkraftmikroskop und messen identische Kräfte.*

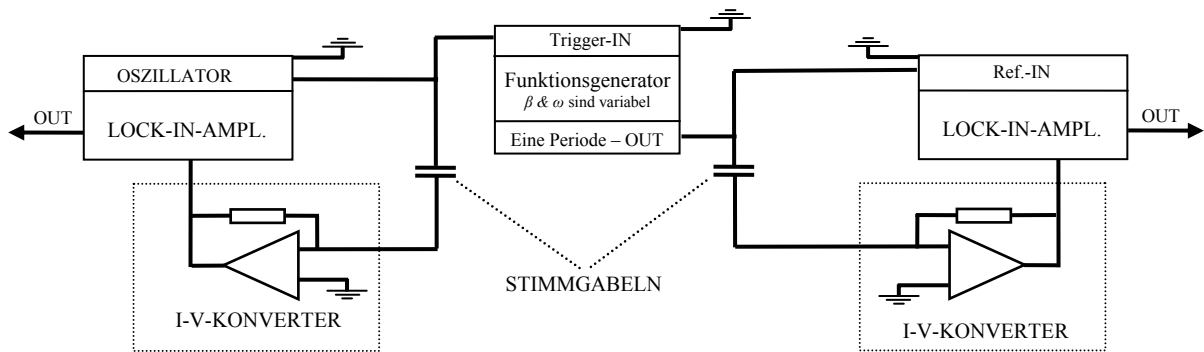


Abb. 5.6 Hier ist die Beschaltung der beiden Stimmgabeln gezeigt, die als Kondensatoren dargestellt sind. Das Ausgangssignal des einen Lock-In-Oszillators wird gleichzeitig zum Triggern des Funktionsgenerators verwendet, dieser gibt für jedes Triggersignal genau eine Periode einer Sinusschwingung mit der eingestellten Frequenz und mit einer variablen Phasenverschiebung aus.

Stimmgabel ein eigenständiges Scherkraftmikroskop ist. Beide Stimmgabeln werden von unterschiedlichen Spannungsquellen zum Schwingen angeregt und die Ströme mit zwei Lock-In-Amplifier bezüglich Amplitude und Phase gemessen. Die Phasen der Spannungsquellen sind über einen Funktionsgenerator miteinander gekoppelt und können zueinander verschoben werden (siehe Abb. 5.6).

Mit dieser Anordnung der Stimmgabeln wirken dieselben Scherkräfte auf beide Stimmgabeln und bestimmen somit den Scherkraft-Mechanismus. Wie die Scherkräfte wirken, beziehungsweise wie die Stimmgabeln sich gegenseitig beeinflussen, wird entscheidend von der Phasenverschiebung beider Amplituden zueinander bestimmt. Vorausgesetzt ist, dass beide Stimmgabeln mit derselben Frequenz schwingen, denn nur so ist eine Phasenverschiebung sinnvoll. Da beide Stimmgabeln außerdem als Scherkraftmikroskop arbeiten sollen, müssen beide Stimmgabeln fast dieselbe Resonanzfrequenz besitzen.

Eine Messung der Resonanzkurven beider Stimmgabeln ( Abb. 5.7 und Abb. 5.8) zeigt einen sehr ähnlichen Verlauf, wenngleich das Maximum in der Phase bei der unteren Stimmgabel – ohne Aluminiumstück – nicht so ausgeprägt ist. Dies ist eine Folge des kleinern  $Q$ -Faktors; dieser nimmt im Gegensatz zum  $Q$ -Faktor der oberen Stimmgabel von 2008 einen Wert von 1498 an.

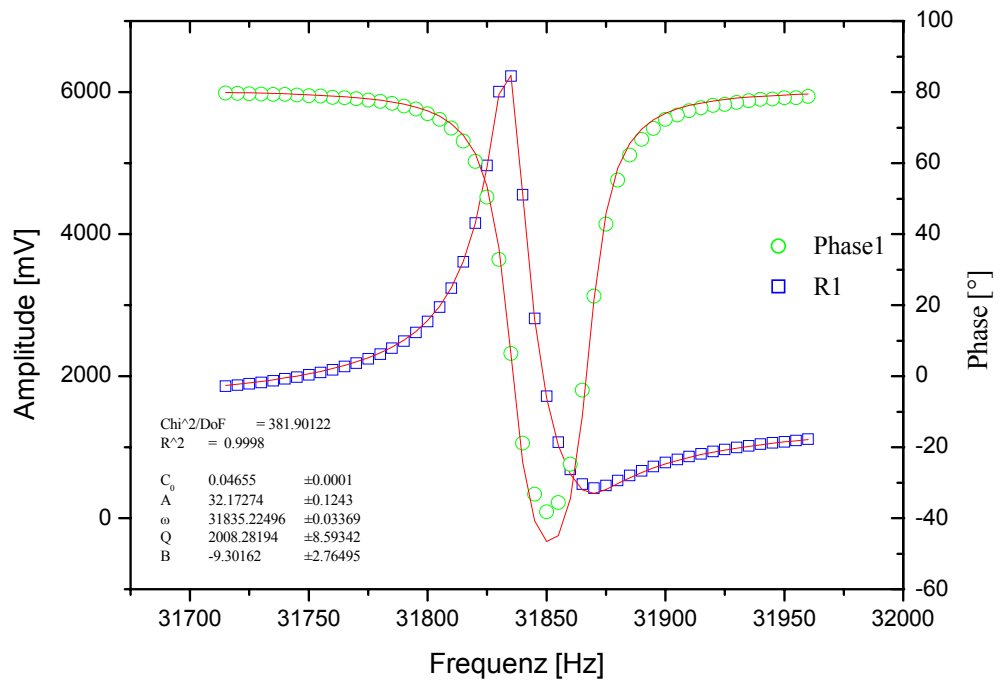


Abb. 5.7 Resonanzkurve der oberen Stimmgabel, an der ein Aluminiumstück angeklebt ist.

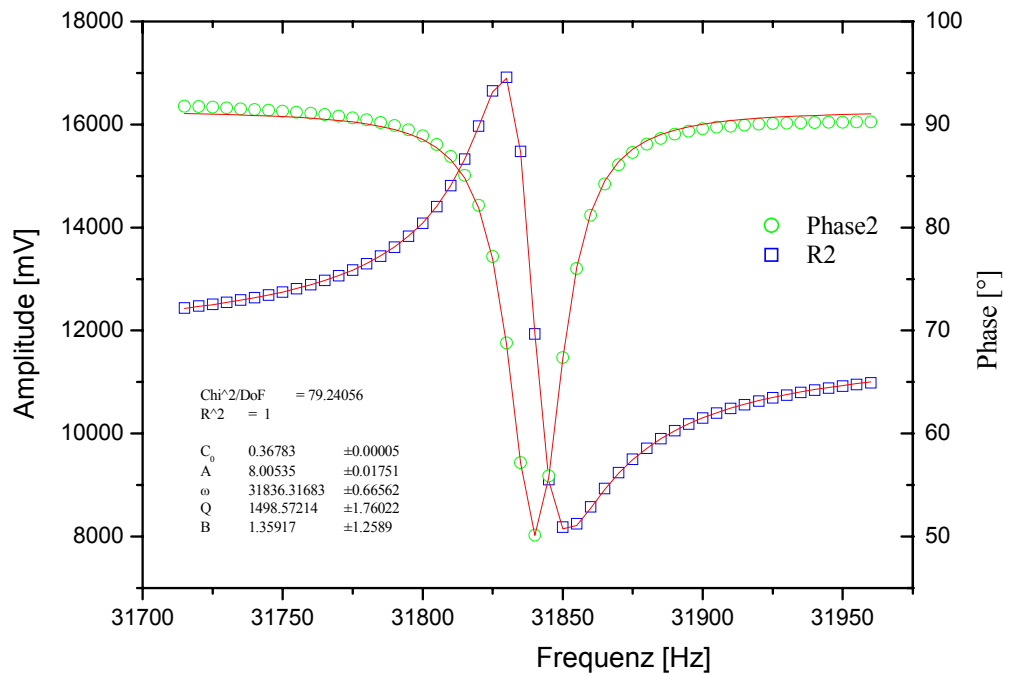


Abb. 5.8 Resonanzkurve der unteren Stimmgabel.

Bedeutender ist aber die Übereinstimmung der Resonanzfrequenzen  $\omega_0$ , die sich mit 31835Hz bzw. 31836Hz nur um 1 Hz unterscheiden. Wobei  $\omega_0$  die Resonanzfrequenz des ungedämpften Systems bezeichnet, die eigentliche Resonanzfrequenz ist leicht gegenüber  $\omega_0$  verschoben. Die Stimmgabel wurde wie üblich leicht außerhalb der Resonanz angeregt: Mit der Frequenz 31830Hz, bei der beide Amplituden der Ströme beinahe maximal sind.

Abb. 5.9 zeigt die Amplituden der beiden Stimmgabeln, wie sie sich während einer Annäherung verhalten, wenn die Spannungen, die die Schwingungen anregen, in Phase sind. Offensichtlich erhöht sich die Amplitude der unteren Stimmgabel (durchgezogene Linie), sobald die ersten Scherkräfte mit der Annäherung einsetzen. Die andere Stimmgabel hingegen weist die übliche Abnahme der Amplitude auf. Erst wenn die Oszillation dieser Stimmgabel schon sehr stark gedämpft ist, nimmt auch die Amplitude der unteren Stimmgabel konstant ab. Dieses Verhalten kann so interpretieren werden, dass mit einsetzenden Scherkräften die obere Stimmgabel Energie – über diese Scherkräfte – an die untere Stimmgabel überträgt. Diese Vermutung bestätigt sich, wenn die Amplitudenerhöhung unter variabler Phasenverschiebung (zwischen den Spannungen) Abb. 5.10 herangezogen wird, da die Amplitudenerhöhung bei einer Phasenverschiebung von ca.  $0^\circ$  ihr Maximum besitzt und mit

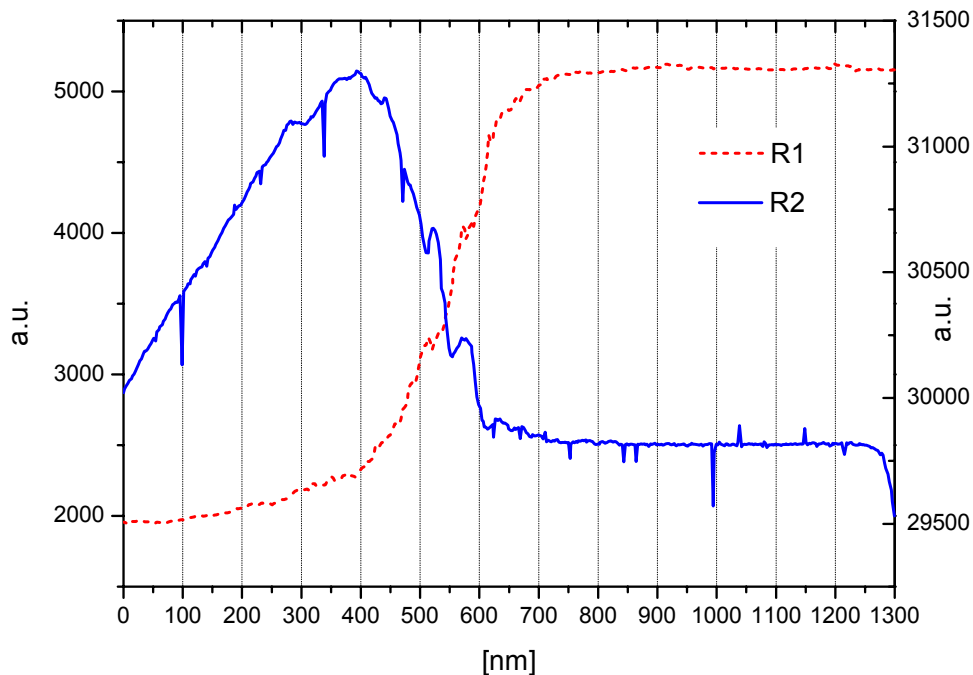


Abb. 5.9 Die Annäherungskurven der oberen Stimmgabel (gepunktete Linie) und der unteren Stimmgabel (durchgezogene Linie). Die Kurven wurden während einer Annäherung gemessen.

größeren Phasen abnimmt. Dieses Verhalten entspricht dem einer erzwungenen Schwingung: Wenn zwischen anregender Kraft und Oszillation eine bestimmte Phasenverschiebung herrscht, kann die Energie in das schwingende System am effektivsten übertragen werden. Eine mögliche Fehlerquelle könnte in diesen Messungen von der kapazitiven Kopplung beider Stimmgabeln herrühren. Diese sind sehr nahe aneinander platziert, so dass die Wechselspannung der einen Stimmgabel kapazitiv auf die andere Stimmgabel überspringen kann. Dieses Überspringen sollte jedoch unabhängig vom Abstand bei der Annäherung sein. So ergibt sich aus der Abb. 5.10 eine Abschätzung für diesen Effekt, der sich in einer Phasenabhängigkeit der Amplitude für große Distanzen (1300nm) bemerkbar macht, allerdings vergleichsweise klein ist.

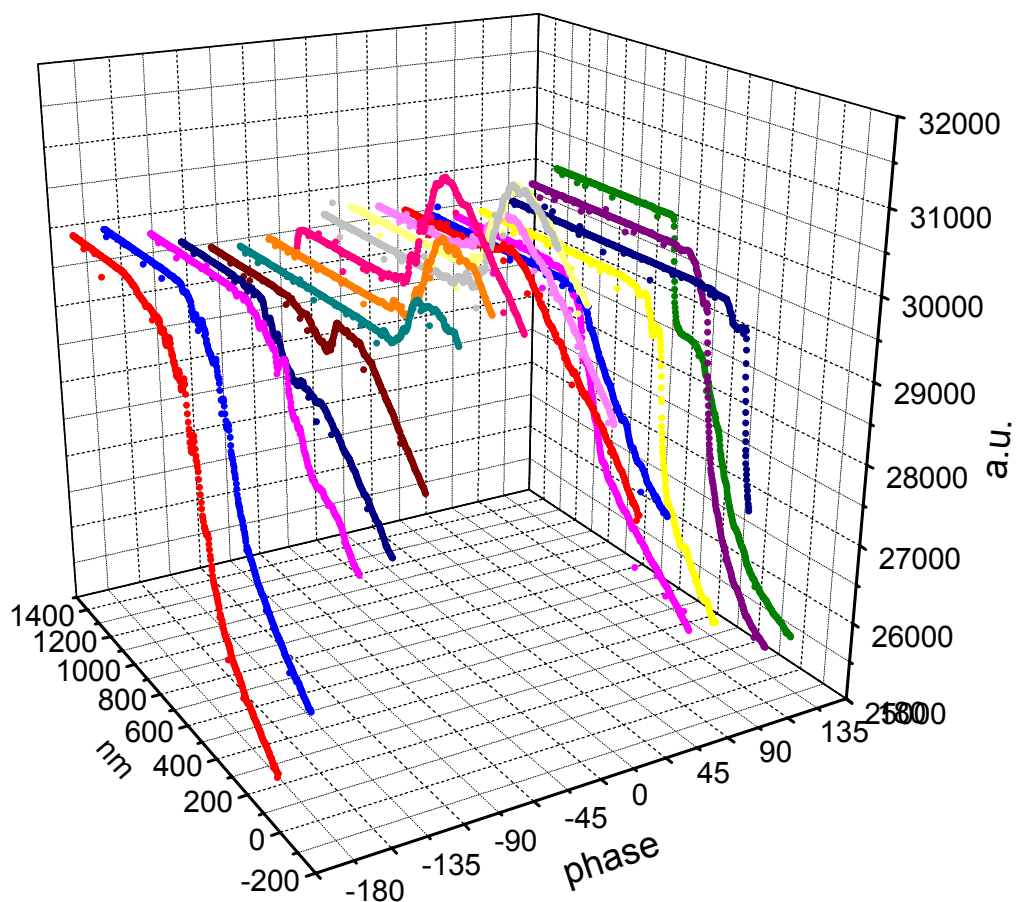


Abb. 5.10 Annäherungskurven der unteren Stimmgabel bei verschiedenen Phasenverschiebungen zwischen den beiden Spannungen, die die obere und die untere Stimmgabel anregen.



Um den Energieübertrag etwas konkreter zu untersuchen, wurde das Experiment leicht modifiziert: Die obere Stimmgabel wird in die Regelungselektronik integriert, indem die Amplitude des Stroms konstant auf einen Wert gehalten wird. Gemessen werden jetzt die Amplitude und die Phase der unteren Stimmgabel, während die Phasenverschiebung variiert wird. Ergänzend wurde ebenfalls die Spannung der *z*-Piezoelement gemessen, um herauszubekommen, wie diese nachgeregelt werden müssen, damit die Amplitude der oberen Stimmgabel konstant bleibt. Das Verhalten der Amplitude der unteren Stimmgabel ist in Abb. 5.11 dargestellt. Es zeigt den aus der vorangegangenen Messung erwarteten Charakter, nämlich, dass die Amplitude mit einer Periode von  $360^\circ$  oszilliert und dass das Maximum bei  $0^\circ$  und entsprechenden höheren Perioden auftritt. Die Lage des Maximums kann etwas über die Art der wirkenden Kraft aussagen. Dazu kann ein Modell überlegt werden, welches eine Interpretation dieser Messung erlaubt: Da bei einer Phasenverschiebung von  $0^\circ$  die meiste Energie übertragen wird, ist von einem Modell auszugehen, welches auf einer Reibungskraft basiert. Denn wird angenommen, die untere Stimmgabel würde nur durch eine Reibungskraft

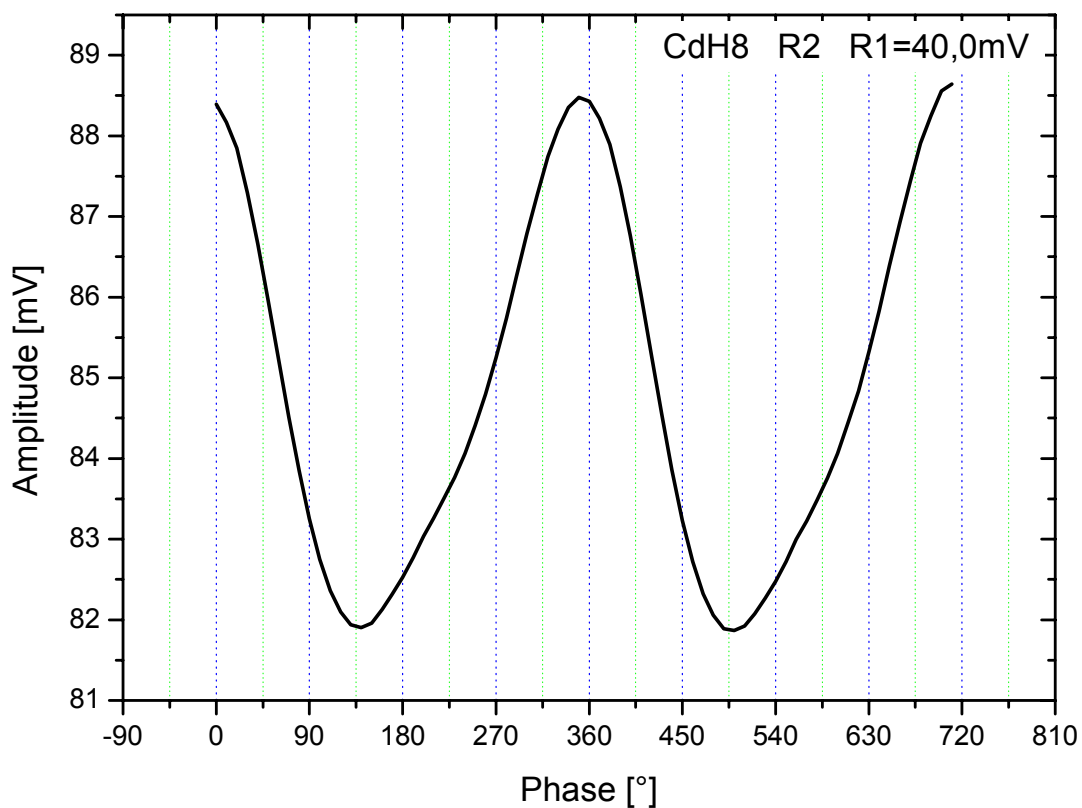


Abb. 5.11 Diese Messung zeigt die Amplitude der unteren Stimmgabel als Funktion der Phasenverschiebung zwischen den Spannungen, die an der oberen und der unteren Stimmgabel angelegt sind. Die Phase gibt an, wie viel die untere Stimmgabel der obere vorausseilt.

von der oberen Stimmgabel zum Schwingen angeregt, so ergibt sich eine Phasenverschiebung der Amplitude der unteren Stimmgabel zur Reibungskraft von  $-90^\circ$ , sofern die Frequenz der Resonanz entspricht. Die Reibungskraft ihrerseits hängt von der Geschwindigkeit der oberen Stimmgabel ab und die Geschwindigkeit eilt der Amplitude um  $90^\circ$  voraus. Folglich würde die untere Stimmgabel in Phase mit der oberen schwingen.

Um dieser Vermutung nachzugehen, wird ein Modell aus zwei gekoppelten harmonische Oszillatoren berechnet, die ausschließlich über einen Reibungsterm gekoppelt sind und die jeweils von einer äußeren Kraft getrieben werden, die im Experiment den Spannungen gleichkommt. Dieses Modell wird ebenfalls der Forderung gerecht, dass im Experiment die Phasenverschiebung zwischen den Spannungen, d.h. zwischen den anregenden Kräften, gemessen wird und nicht zwischen den tatsächlichen Oszillationen. Auch wenn der Unterschied zwischen den beiden Phasenverschiebungen klein sein sollte.

Wird in diesem Modell der Ansatz gewählt

$$\begin{aligned}x_1(t) &= X_1 \cdot \exp(i\omega t); x_2(t) = X_2 \cdot \exp(i\omega t); \\f_1(t) &= F_1 \cdot \exp(i\omega t); f_2(t) = F_2 \cdot \exp(i\omega t + i\beta),\end{aligned}$$

Gl: 5.12

dass beide harmonische Oszillatoren mit derselben Frequenz  $\omega$  angeregt werden und mit dieser Frequenz schwingen, so ergibt sich für die Amplituden  $X_1$  und  $X_2$  das Gleichungssystem:

$$\begin{aligned}\left(\omega^2 + i \cdot \frac{\omega_0 \omega}{Q_1} + \omega_0^2\right) \cdot X_1 + i \cdot \omega k_{12} (X_1 - X_2) &= \frac{F_1}{m_1} \\ \left(\omega^2 + i \cdot \frac{\omega_0 \omega}{Q_2} + \omega_0^2\right) \cdot X_2 + i \cdot \omega k_{12} (X_2 - X_1) &= \frac{F_2}{m_2} \cdot \exp(i\beta)\end{aligned}$$

Gl: 5.13

Die Amplituden  $X_1$  und  $X_2$  sind komplexe Zahlen – und enthalten somit Amplitude und Phase. Dagegen sind die Kräfte  $F_1$  und  $F_2$  reale Zahlen; ihre Phasenverschiebung wird über den Faktor  $\exp(i\beta)$  eingestellt. Die Kopplung der beiden Oszillatoren regelt sich über die Konstante  $k_{12}$ . Die Lösung dieses Gleichungssystems ergibt für die Amplituden:

$$X_1 = - \frac{iQ_1 \left( \exp(i\beta) \frac{F_2}{m_2} Q_2 \omega + \frac{F_1}{m_1} (-k_{12} Q_2 \omega - \omega \omega_0 - iQ_2 (\omega^2 - \omega_0^2)) \right)}{(-i\omega \omega_0 + Q_1 (\omega^2 - \omega_0^2)) (-i\omega \omega_0 + Q_2 (\omega^2 - \omega_0^2)) - k_{12} \omega (Q_2 \omega \omega_0 + Q_1 (\omega \omega_0 + 2iQ_2 (\omega^2 - \omega_0^2)))}$$

Gl: 5.14

$$X_2 = - \frac{i \frac{F_1}{m_1} k_{12} \omega + \exp(i\beta) \frac{F_2}{m_2} \left( ik_{12} \omega - \omega^2 + \frac{i\omega \omega_0}{Q_1} + \omega_0^2 \right)}{k_{12}^2 \omega^2 - \left( ik_{12} \omega - \omega^2 + \frac{i\omega \omega_0}{Q_1} + \omega_0^2 \right) \left( ik_{12} \omega - \omega^2 + \frac{i\omega \omega_0}{Q_2} + \omega_0^2 \right)}$$

Gl: 5.15

Diese Funktionen oszillieren um einen Mittelwert, wenn die Phase  $\beta$  – wie im Experiment – variiert wird und die anderen Faktoren konstant gehalten werden. Dieses Verhalten entspricht dem Experiment nicht ganz: Die äußeren Kräfte  $F_1$  und  $F_2$ , die angelegte Frequenz  $\omega$ , die effektiven Massen  $m_1$  und  $m_2$ , die  $Q$ -Faktoren  $Q_1$  und  $Q_2$  sowie die Resonanzfrequenz  $\omega_0$  bleiben von der Messung unverändert, während die Dämpfung und damit die Kopplungskonstante  $k_{12}$  variiert. Denn im Experiment wird die Amplitude der oberen Stimmgabel konstant gehalten, indem der Abstand zwischen den beiden Stimmgabeln nachgeregelt und damit die Kopplungskonstante verändert wird. Sei  $X_1$  die konstante Amplitude der oberen Stimmgabel, so folgt für die Kopplungskonstante

$$k_{12}(\beta) = - \frac{\left( \frac{F_1}{m_1} Q_1 + X_1 Q_1 \omega^2 - iX_1 \omega \omega_0 - X_1 Q_1 \omega_0^2 \right) (Q_2 \omega^2 - i\omega \omega_0 - Q_2 \omega_0^2)}{\omega \left( -i \frac{F_1}{m_1} Q_1 Q_2 - i \exp(i\beta) \frac{F_2}{m_2} Q_1 Q_2 - 2iX_1 Q_1 Q_2 \omega^2 - X_1 Q_1 \omega \omega_0 - X_1 Q_2 \omega \omega_0 + 2iX_1 Q_1 Q_2 \omega_0^2 \right)},$$

Gl: 5.16

indem die Gleichung Gl: 5.14 nach  $k_{12}$  umgestellt wird. Wird dieses Ergebnis in Gleichung Gl: 5.15 eingesetzt, so folgt für die Amplitude der unteren Stimmgabel als Funktion von  $\beta$ :

$$X_2(\beta) = \frac{\frac{F_1}{m_1} Q_1 Q_2 + \exp(i\beta) \frac{F_2}{m_2} Q_1 Q_2 + X_1 Q_1 Q_2 \omega^2 - iX_1 Q_2 \omega \omega_0 - X_1 Q_1 Q_2 \omega_0^2}{-Q_1 Q_2 \omega^2 + iQ_1 \omega \omega_0 + Q_1 Q_2 \omega_0^2},$$

Gl: 5.17

wobei  $X_1 = \text{konstant}$  gilt. Der Verlauf von  $X_2(\beta)$  ist in Abb. 5.12 als durchgezogene Linie dargestellt – mit den oben angefitzten Werten für  $Q_1 = 2008$ ,  $Q_2 = 1498$  und  $\omega_0 = 31836\text{Hz}$ , sowie den angenommenen Werten  $F_1/m_1 = 2 \cdot \text{ms}^{-2}$ ,  $F_2/m_2 = 1 \cdot \text{ms}^{-2}$  und den Minimalwerte für die Kopplungskonstante von  $k_{12} = 1\text{Hz}$ , welcher sich für  $X_1 = -2.85 \cdot 10^{-6} i \cdot \text{m}$  ergibt. Dieser Verlauf entspricht exakt den Vermutungen, dass die Amplitude  $X_2(\beta)$  bei einer Phasenverschiebung von  $0^\circ$  ihr Maximum besitzt und dieses größer als der Wert der Amplitude ohne Kopplung ist. Das Maximum verschiebt sich jedoch, wenn die Schwingungen nicht mit der Resonanzfrequenz angeregt werden, wie es bei der durchgezogenen Linie der Fall ist, sondern mit einer leicht geänderten Frequenz. Falls die Frequenz aus den Messungen von  $\omega = 31830\text{Hz}$  zum Simulieren benutzt wird, zeigt sich eine deutliche Phasenverschiebung gegenüber der ersten Kurve. Würde mit einer Frequenz weit außerhalb der Resonanz angeregt, so würde das Maximum bei  $90^\circ$  beziehungsweise  $-90^\circ$  liegen. Dies ist analog mit einer erzwungenen Schwingung, die eine Phasenverschiebung zwischen anregender Kraft und Auslenkung von  $90^\circ$  besitzt, wenn sie in Resonanz angeregt wird, und eine Phasenverschiebung von  $0^\circ$  (bzw.  $180^\circ$ ) aufweist, sobald sie mit einer Frequenz weit unterhalb (bzw. weit oberhalb) angetrieben wird.

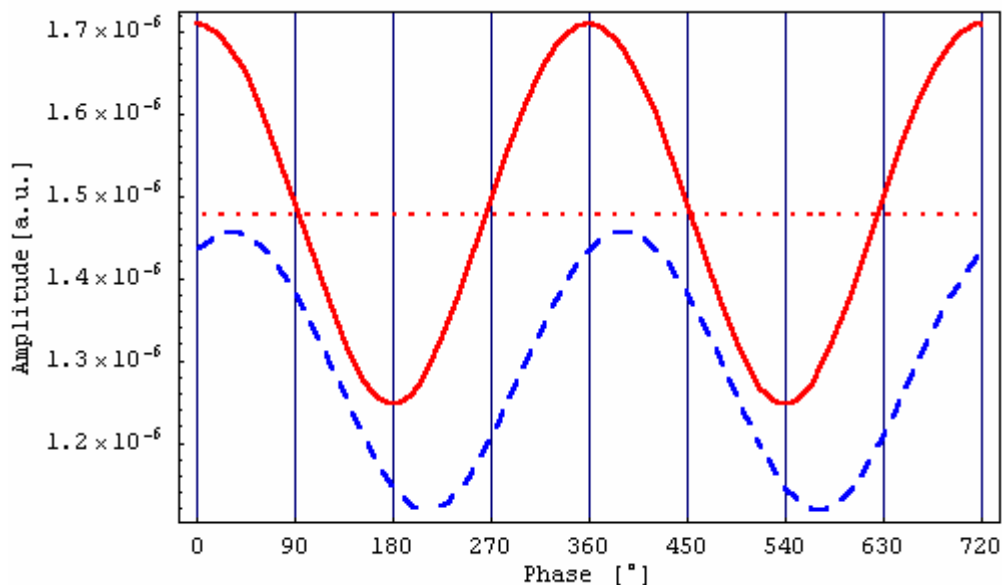


Abb. 5.12 Simulation der Amplitude als Funktion der Phasenverschiebung zwischen den Kräften, die die beiden harmonischen Oszillatoren zum Schwingen anregen. Die beiden Oszillatoren sind nur über einen Reibungsterm gekoppelt. Für die durchgezogene Kurve ist eine Anregungsfrequenz gleich der Resonanzfrequenz angenommen. Bei der gestrichelten Linie weicht die Anregungsfrequenz leicht von der Resonanz ab.

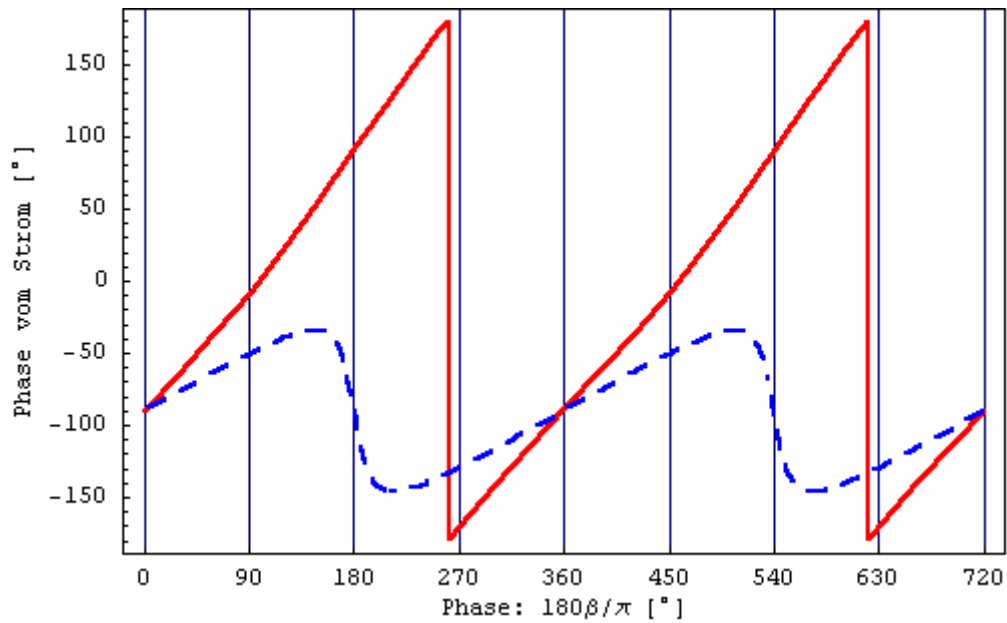


Abb. 5.13 Die simulierte Phase der unteren Stimmgabel. Im Fall der gestrichelten Linie dominiert die Anregung durch die obere Stimmgabel, während die durchgezogene Linie das Verhalten der unteren Stimmgabel wiedergibt, wenn diese vorwiegend von der äußeren Kraft zum Schwingen angeregt wird.

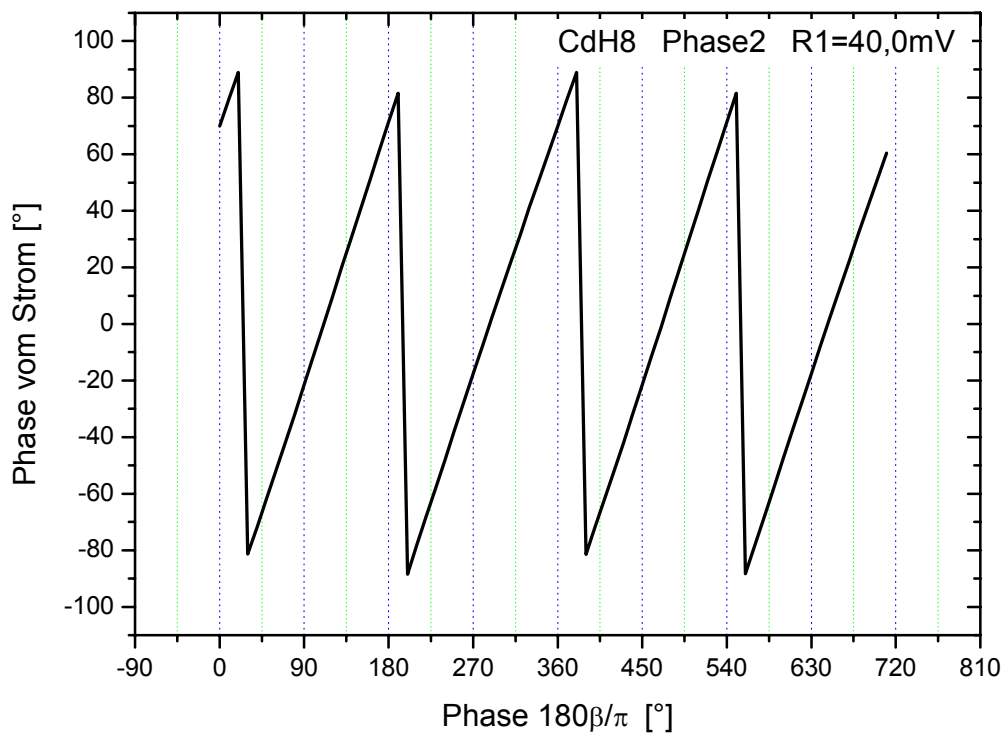


Abb. 5.14 Die gemessene Phase des Stroms zeigt eine deutliche Abhängigkeit der Oszillation von der Phasenverschiebung  $\beta$ .

Die Abweichung zwischen dem Modell mit einer Anregungsfrequenz von 31830Hz und dem Experiment relativiert sich, wenn die  $Q$ -Faktoren durch eine weitere Dämpfung kleinere Werte als ursprünglich annähmen. Denn die Differenz von Anregungsfrequenz zur Resonanzfrequenz ist immer in Relation zu den  $Q$ -Faktoren zu betrachten, so dass die Abweichung zwischen Modell und Experiment mit kleineren  $Q$ -Faktoren abnehmen würde. Kleinere  $Q$ -Faktoren würden ebenfalls der Tatsache entsprechen, dass bei einer viskosen Reibung keinesfalls die Energie verlustfrei von dem einen System in das andere System übertragen werden kann. Insofern ist die Annahme von einer Reduzierung der  $Q$ -Faktoren zusätzlich zur Dämpfung über die Kopplungskonstante sinnvoll.

Oben wurde eine Kopplungskonstante angenommen, die einen Minimalwert von 1Hz besitzt. Wesentlich größer dürfte die Kopplungskonstante nicht werden, da sonst  $X_2$  – die Amplitude der unteren Stimmgabel – nicht von der äußeren Kraft sondern dominierend von der Kopplung angetrieben würde<sup>1</sup>. Als Konsequenz müsste die Phase kaum von der Phase  $\beta$  der äußeren Kraft abhängen, wie eine entsprechende Simulation unterschiedlicher Kopplungskonstanten in Abb. 5.13 zeigt. Die Messung der Phase des Stroms (Abb. 5.14) zeigt jedoch die Abhängigkeit der Oszillation der unteren Stimmgabel von der Anregungskraft. Auch wenn der Kurvenverlauf des Experiments im Vergleich mit der Simulation unterschiedlich erscheint, so haben beide Kurven jedoch den gleichen Charakter. Die Differenz kommt durch die Berechnung der Phase der experimentellen Daten zustande, da in diesen Berechnungen der ArcTan benutzt wurde und dieser nur einen Wertebereich zwischen  $-\pi/2$  und  $\pi/2$  besitzt.

Andererseits kann die Kopplungskonstante nicht einen vernachlässigbar kleinen Wert im Vergleich zu  $\omega_0/Q_{1,2}$  annehmen, da sonst die Dämpfung – die von der Kopplung ausgeht – sich in der Messung nicht bemerkbar machen würde. Insofern ist der minimale Wert von 1Hz für die Kopplungskonstante durchaus realistisch und Änderungen in dem oben abgesteckten Rahmen wirken sich nicht gravierend aus. Außerdem bewirkt eine Kopplungskonstante von einem 1Hz – und insbesondere in Verknüpfung mit einer weiteren Dämpfung, die eine

---

<sup>1</sup> Dies gilt nur für die oben angenommenen Anregungskräfte. Ist das Verhältnis der beiden Anregungskräfte näher an 1, dann gilt dieser Zusammenhang nicht. Jedoch tritt in diesem Fall ebenfalls eine signifikante Änderung der Phase mit großer Kopplungskonstante ein, die nicht den Messungen entspricht. Daher ändert sich die oben geführte Diskussion nicht wesentlich, weshalb diese Überlegung nicht weiter ausgeführt wird.

Reduzierung der  $Q$ -Faktoren veranlasst, – eine messbare und somit realistische Veränderung der Resonanzkurve.

Die Annäherungskurven der oberen und der unteren Stimmgabel aus Abb. 5.9 unterscheiden sich signifikant, obwohl beide Stimmgabeln im Modell symmetrisch integriert sind – d.h. prinzipiell austauschbar sind. Der einzige Unterschied rührt von der Anregung her, da diese die Oszillationsamplitude bestimmt. Wird der Fall betrachtet, in dem beide Stimmgabeln in Phase schwingen, so ist es einsichtig, dass die Stimmgabel mit der größeren Amplitude Energie auf die Stimmgabel mit der kleineren Amplitude überträgt – und nicht umgekehrt. Werden im Modell die gewählten Werte von  $F_1/m_1 = 2 \cdot \text{ms}^{-2}$  und  $F_2/m_2 = 1 \cdot \text{ms}^{-2}$  eingesetzt, so oszillieren  $X_1(\beta)$  und  $X_2(\beta)$  (aus Gl: 5.14 und Gl: 5.15) um ca. 0.4% beziehungsweise um ca. 22% um ihre Mittelwerte. Folglich wirkt sich die Kopplung auf  $X_2(\beta)$  – die Oszillation mit der kleinern Amplitude – viel ausgeprägter aus als auf  $X_1(\beta)$ . Entsprechend verhält sich die Kopplung in den Annäherungskurven, woraus auf eine Amplitude geschlossen werden kann, die für die obere Stimmgabel größer ist als für die untere, obwohl die Amplituden der Anregungsspannungen von jeweils 10mV identisch sind. Interessant wäre auch der Sonderfall, in dem beide Amplituden gleich groß sind, dann würde bei einer Phasenverschiebung von  $0^\circ$  keine Kopplung auftreten.

Neben der Amplitude der unteren Stimmgabel wurde auch die Auslenkung der  $z$ -

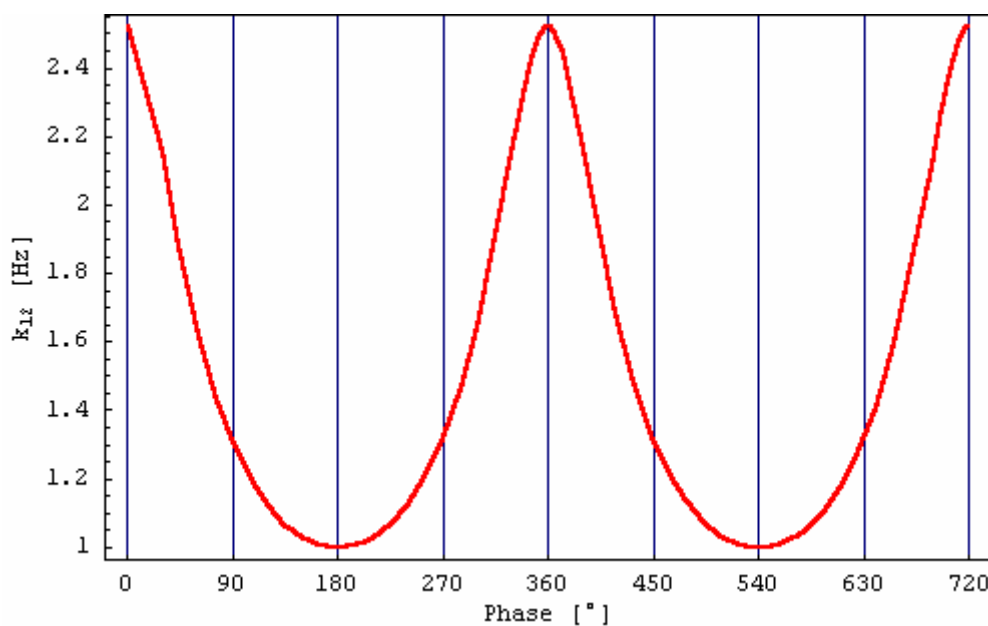


Abb. 5.15 Die simulierte Abhängigkeit der Kopplungskonstanten  $k_{12}$  von der Phasenverschiebung.

Piezoelemente aufgezeichnet, diese werden von der Elektronik immer so weit ausgefahren, dass die Amplitude der oberen Stimmgabel konstant bleibt. Im Modell ist die Kopplungskonstante  $k_{12}$  eine Funktion der Phasenverschiebung  $\beta$ , gerade weil die Konstanz der Amplitude  $X_1$  vorausgesetzt war; ihr Verlauf ist in Abb. 5.15 dargestellt. Die Kopplungskonstante kann sich im Experiment nur ändern, wenn die Distanz zwischen den Stimmgabeln – d.h. die Auslenkung der  $z$ -Piezoelemente – sich ändert. Dementsprechend ergibt sich ein ähnlicher Verlauf der  $z$ -Auslenkung zu dem der Kopplungskonstanten, nur mit vertauschtem Vorzeichen. In Hinblick darauf, dass zwischen der  $z$ -Auslenkung und der Kopplungskonstanten von keinem linearen Zusammenhang ausgegangen werden kann, zeigen die experimentellen Daten in Abb. 5.16 den erwarteten Charakter.

Das Modell zweier gekoppelter harmonischer Oszillatoren ist insgesamt betrachtet sehr gut geeignet, um die Messungen zu beschreiben. Somit kann von einer Kopplung der beiden Stimmgabeln ausgegangen werden, die durch einen Reibungsterm hervorgerufen wird. Dies bestätigt unsere Vermutung aus Abschnitt 5.3.1, dass aufgrund der großen Arbeitsdistanz

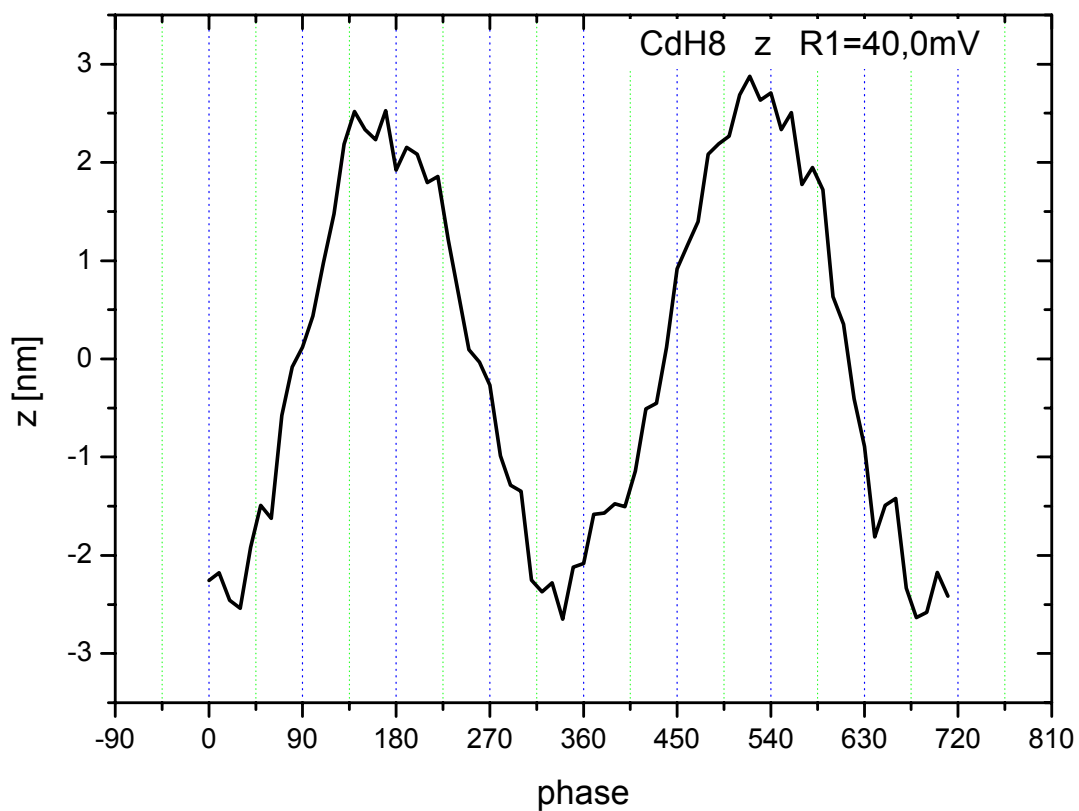


Abb. 5.16 Die  $z$ -Auslenkung der Piezoelemente als Funktion der Phase. Die Auslenkung ist eine Folge aus der Konstanz der Amplitude der oberen Stimmgabel.



einen Wasserfilm auf der Oberfläche vorhanden ist. Auch wenn in diesem Experiment die Oberfläche eine andere ist, so existiert auch hier eine große Arbeitsdistanz und vermutlich einen Wasserfilm auf der Oberfläche der Stimmgabeln. Als Konsequenz ergeben sich in diesem Experiment als Ursache für die Scherkräfte die Reibungskräfte, die durch die Viskosität des Wasserfilms erzeugt werden.

### 5.3.3 Weitere Scherkräfte

Im Experiment aus Abschnitt 5.3.2 kann der Abstand zwischen den beiden Stimmgabeln verringert werden, indem eine kleinere Amplitude der oberen Stimmgabel als Setpoint gewählt wird. Abb. 5.17 zeigt eine entsprechende Messung, bei der die Amplitude der oberen Stimmgabel auf einen Wert von 19,4mV konstant gehalten wird; dies entspricht beinahe einer

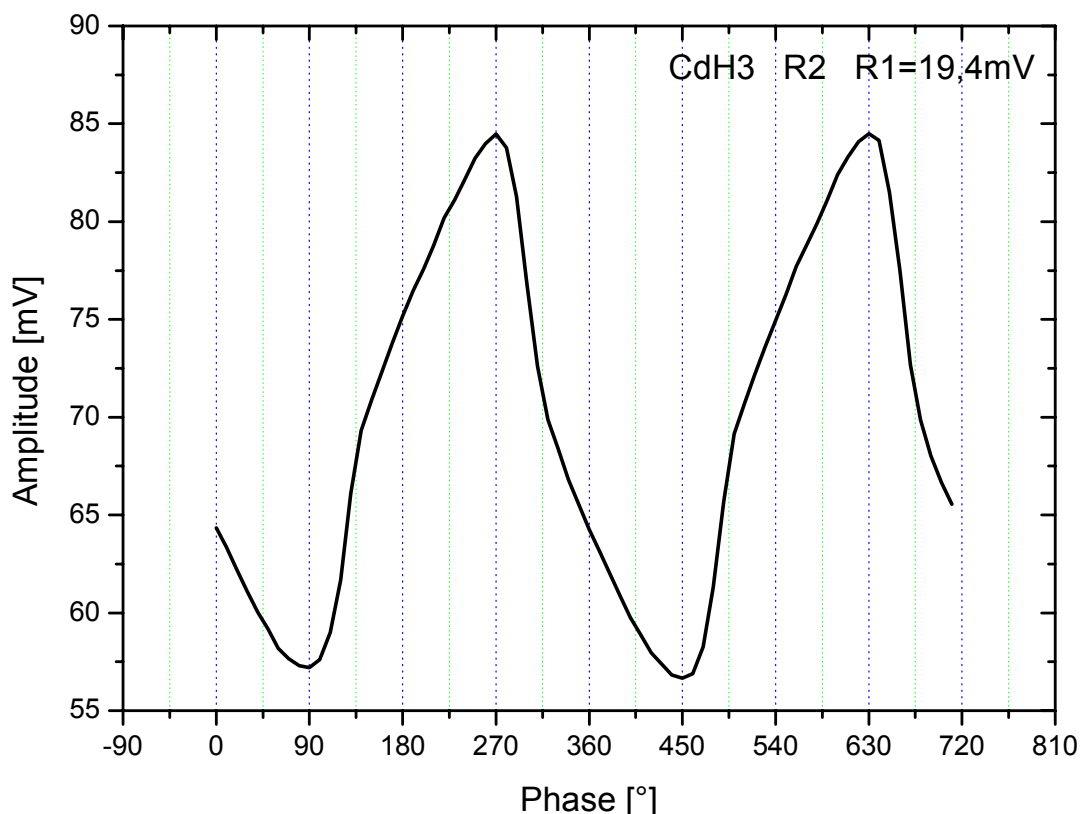


Abb. 5.17 Die Amplitude der unteren Stimmgabel bei variabler Phasenverschiebung. Der Setpoint der oberen Stimmgabel ist mit  $X_1=19.4\text{mV}$  sehr niedrig gewählt, was einer sehr starken Dämpfung der Oszillation gleichkommt.

maximalen Dämpfung. Das Ergebnis dieser Messung weist einen signifikanten Unterschied zur Messung aus dem vorigen Abschnitt auf: Hier hat die Amplitude der unteren Stimmgabel bei einer Phasenverschiebung von  $270^\circ + n \cdot 360^\circ$  ihre Maxima und bei  $90^\circ + n \cdot 360^\circ$  ihre Minima. Im vorigen Abschnitt wurde gezeigt, dass das Modell von zwei harmonischen Oszillatoren, die über einen Reibungsterm gekoppelt sind, sehr gut den kosinusförmigen Verlauf der Amplitude erklären kann. Diese Kurve aus Abb. 5.17, die eine Phasenverschiebung von  $270^\circ$  gegenüber einem Kosinus besitzt, kann mit diesem Modell nicht erklärt werden: Zwar verursacht eine Verschiebung der Resonanzfrequenz zu kleineren Frequenzen – bei gleichbleibender Anregungsfrequenz – eine entsprechende Phasenverschiebung, aber gleichzeitig nimmt die Amplitude der Oszillation drastisch ab. Da die Amplitude der Oszillation aus Abb. 5.17 wesentlich größer ist, als die aus dem vorangegangenen Abschnitt, kann ausgeschlossen werden, dass das Verhalten dieser Messung auf einer Kopplung über einen Reibungsterm beruht.

Wenn wieder von einer Anregungsfrequenz ausgegangen wird, die sich in der Nähe der Resonanz befindet, so führen uns analoge Überlegungen wie oben zu einem neuen Modell: Zwei harmonische Oszillatoren sind über eine Feder gekoppelt, wobei der eine Oszillator ( $A_1$ ) ausschließlich durch die Feder des anderen ( $A_2$ ) zum Schwingen angeregt wird. In diesem Fall muss die Federkraft um  $90^\circ$  der Amplitude  $A_1$  vorauslaufen; dies ist typisch für eine erzwungene Schwingung, die in Resonanz betrieben wird. Folglich hat die Amplitude  $A_1$  zu  $A_2$  eine Phasenverschiebung von  $-90^\circ$ . Diese Phasenverschiebung von  $-90^\circ$  (oder  $270^\circ$ ) entspricht ebenfalls der Phase aus dem Experiment, bei der die obere Stimmgabel am effektivsten Energie in die untere Stimmgabel übertragen kann. Ein Modell, welches der konkreten experimentellen Realisierung gerecht wird, ist das folgende:

$$\begin{aligned} \left( \omega^2 + i \cdot \frac{\omega_0 \omega}{Q_1} + \omega_0^2 \right) \cdot X_1 + i \cdot \omega k_{12} (X_1 - X_2) + d(X_1 - X_2) &= \frac{F_1}{m_1} \\ \left( \omega^2 + i \cdot \frac{\omega_0 \omega}{Q_2} + \omega_0^2 \right) \cdot X_2 + i \cdot \omega k_{12} (X_2 - X_1) + d(X_2 - X_1) &= \frac{F_2}{m_2} \cdot \exp(i\beta) \end{aligned}$$

Gl: 5.18

Vorausgesetzt ist wieder der Ansatz aus Gl: 5.12. In diesem Modell ist eine Kopplung über einen Reibungsterm  $k_{12}$  und eine Kopplung über eine Federkonstante  $d$  integriert, wobei die Kopplung über den Reibungsterm nicht dominieren darf. Wird eine konstante Reibung

angenommen ( $k_{12} = \text{konstant}$ ), so ergibt dieses Gleichungssystem

$$X_2(\beta) = \frac{\frac{F_1}{m_1} + \exp(i\beta) \frac{F_2}{m_2} + X_1 \left( \omega^2 - \frac{i\omega\omega_0}{Q_1} - \omega_0^2 \right)}{-\omega^2 + \frac{i\omega\omega_0}{Q_1} + \omega_0^2} \quad \text{und}$$

Gl: 5.19

$$d(\beta) = \left[ i \exp(i\beta) \frac{F_2}{m_2} k_{12} Q_1 Q_2 \omega + \frac{F_1}{m_2} Q_1 (Q_2 \omega (ik_{12} + \omega) - i\omega\omega_0 - Q_2 \omega_0^2) + \right. \\ \left. X_1 [Q_1 Q_2 \omega^3 (2ik_{12} + \omega) + (Q_1 Q_2)(k_{12} - i\omega)\omega^2 \omega_0 - \omega(\omega + 2Q_1 Q_2 (ik_{12} + \omega))\omega_0^2 + i(Q_1 Q_2)\omega\omega_0^3 + Q_1 Q_2 \omega_0^4] \right] / \\ \left[ \frac{F_1}{m_1} Q_1 Q_2 + \exp(i\beta) \frac{F_2}{m_2} Q_1 Q_2 + X_1 (2Q_1 Q_2 \omega^2 - i(Q_1 + Q_2)\omega\omega_0 - 2Q_1 Q_2 \omega_0^2) \right]$$

Gl: 5.20

, denn die Amplitude der oberen Stimmgabel ist unabhängig von  $\beta$  ( $X_1 = \text{konstant}$ ). Werden wieder die angefitzten, beziehungsweise abgeschätzten Werte:  $Q_1 = 2008$ ;  $Q_2 = 1498$ ;  $\omega_0 = 31836 \text{ Hz}$ ;  $F_1/m_1 = 2 \cdot \text{ms}^{-2}$ ;  $F_2/m_2 = 1 \cdot \text{ms}^{-2}$  und  $k_{12} = 1 \text{ Hz}$  angenommen, so ergibt sich der berechnete Kurvenverlauf, wie in Abb. 5.18 dargestellt. Er zeigt wie erwartet ein Maximum der Amplitude bei ca.  $270^\circ$ , wenn die Schwingungen in der Resonanz angeregt werden (durchgezogene Linie:  $\omega = \omega_0$ ). Dass das Maximum etwas oberhalb von  $270^\circ$  liegt,

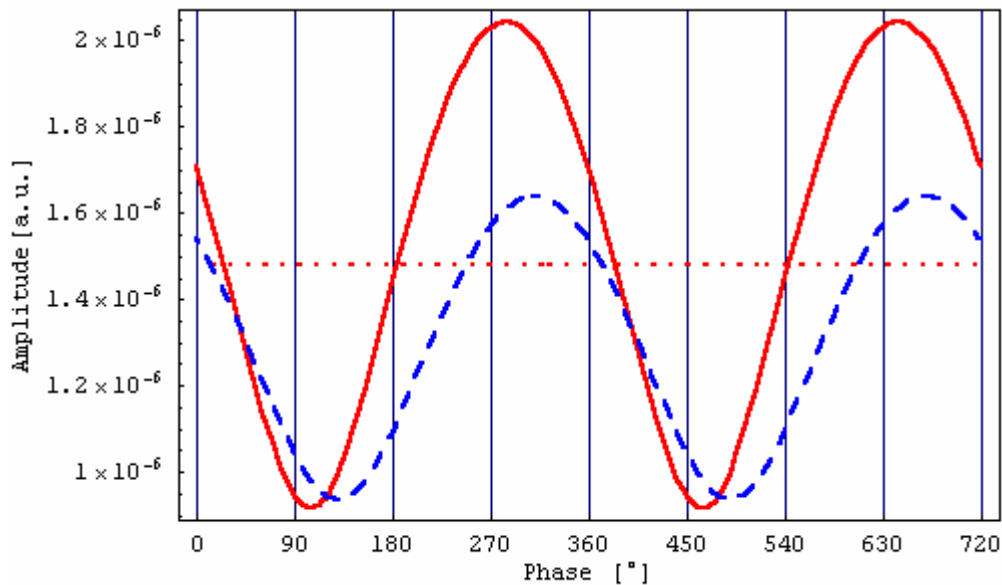


Abb. 5.18 Die simulierte Amplitude der unteren Stimmgabel, wenn die beiden Oszillatoren hauptsächlich über eine Federkonstante gekoppelt sind. Die durchgezogene Linie entspricht dem Verhalten, wenn die Anregung mit der Resonanzfrequenz erfolgt.

resultiert aus dem Reibungsterm, der ebenfalls im Modell integriert ist. Findet die Anregung etwas außerhalb der Resonanz mit einer Frequenz wie im Experiment von 31830Hz (gestrichelte Linie) statt, so verschiebt sich das Maximum etwas zu höheren Frequenzen und gleichzeitig nimmt es in der Ausprägung ab. Wie weit das Maximum von der Phase  $270^\circ$  verschoben ist, hängt von der Differenz zwischen Anregungsfrequenz und Resonanzfrequenz in Relation zu den  $Q$ -Faktoren ab. Kleinere  $Q$ -Faktoren bewirken – ähnlich wie eine kleinere Differenz zwischen den beiden Frequenzen – eine geringere Verschiebung des Maximums.

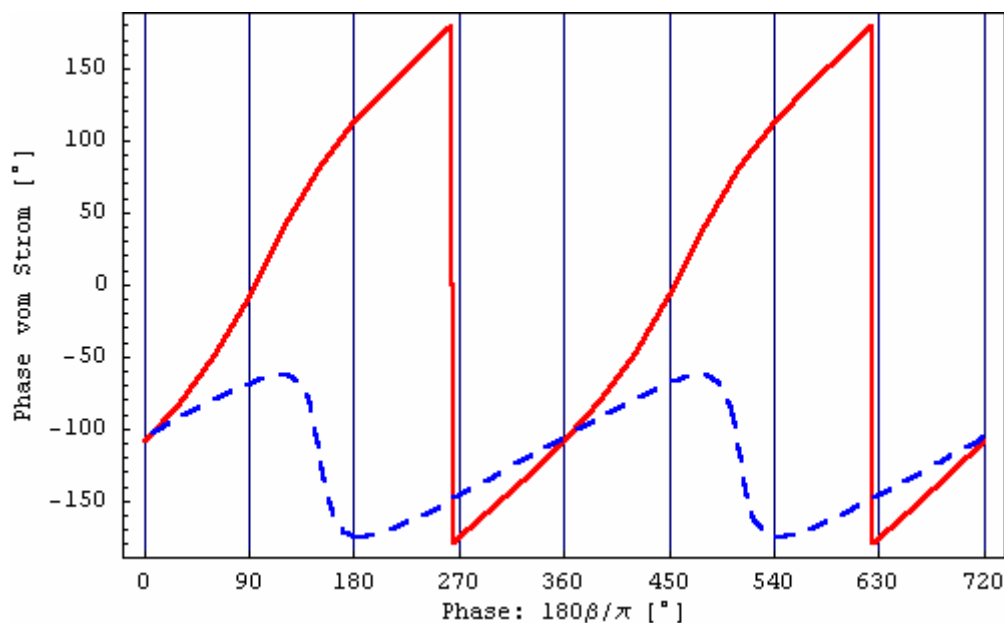


Abb. 5.19 Die berechnete Abhängigkeit der Phase der unteren Stimmgabel für eine kleine Federkonstante (durchgezogene Linie) und eine große Federkonstante (gestrichelte Linie).

Obwohl das Maximum der Amplitude im Experiment exakt bei  $270^\circ$  liegt und in der Simulation bei der entsprechenden Anregungsfrequenz um einige  $10^\circ$  abweicht, kann das Modell relativ gut den Sachverhalt im Experiment beschreiben. Vielleicht wird die Kopplung über der Reibung dem Verhalten nicht ganz gerecht und eine zusätzliche Dämpfung – beispielsweise durch eine Verringerung der  $Q$ -Faktoren – müsste integriert werden; dann würde die Simulation dem Charakter der experimentellen Kurve noch besser entsprechen.

Die Amplitude  $X_1$  besitze den Wert  $X_1 = (7.3 \cdot 10^{-7} - 3.8 \cdot 10^{-6}i) \cdot \text{m}$ ; somit berechnet sich für das Verhalten der Federkonstanten  $d$  der Verlauf aus Abb. 5.19. Mit dieser Wahl ist die Kopplung über die Federkonstante nicht zu stark, wie Abb. 5.19 darlegt: Bei der durchgezogenen Linie bestimmt signifikant die äußere Kraft die Phase, wie es auch das Verhalten im Experiment widerspiegelt. Die gestrichelte Linie zeigt dagegen den

Zusammenhang, wenn die Federkonstante zu groß ist und die Phase der unteren Schwingung beeinflusst. Auch wesentlich kleinere Federkonstanten als die gewählte kommen dem Experiment nicht nach, da in diesem Fall der Reibungsterm die Kopplung bestimmen würde.

Außerdem nimmt der Absolutwert der Federkonstanten von bis zu ca.  $170000\text{Hz}^2$  einen hinreichend großen Wert an, der eine messbare Änderung der Resonanzkurve bewirkt. Ferner würde eine wesentlich größere Federkonstante eine Verschiebung der (bzw. einer zweiten) Resonanzfrequenz zu sehr viel höheren Frequenzen verursachen, so dass die Anregungen der Schwingungen weit außerhalb dieser Resonanzfrequenz stattfinden würde. In diesem Fall würde die Amplitude der unteren Stimmgabel bei einer Phasenverschiebung von  $\beta = 0^\circ + n \cdot 360^\circ$  ihre Maxima besitzen. Da jedoch gleichzeitig die Amplitude der unteren Stimmgabel in diesem Fall drastisch abnehmen würde, kann die Federkonstante ebenfalls aus diesem Grund einen nicht so großen Wert annehmen.

Ergänzend kann die Auslenkung der  $z$ -Piezoelemente überprüft und mit dem Verhalten der Federkonstante (Abb. 5.20) verglichen werden. Die Federkonstante hat bei einer Phasenverschiebung von ca.  $180^\circ$  ihr Minimum; dies ist konsistent damit, dass die Auslenkung der  $z$ -Piezoelemente bei dieser Phasenverschiebung maximal ist – denn je kleiner die Auslenkung ist, desto größer ist die Wechselwirkung zwischen den beiden Stimmgabeln. Obwohl insbesondere die Minima der  $z$ -Auslenkung nicht mit den Maxima der simulierten Federkonstanten übereinstimmen, ist doch eine klare Übereinstimmung zwischen der simulierten und der gemessenen Kurven auszumachen.

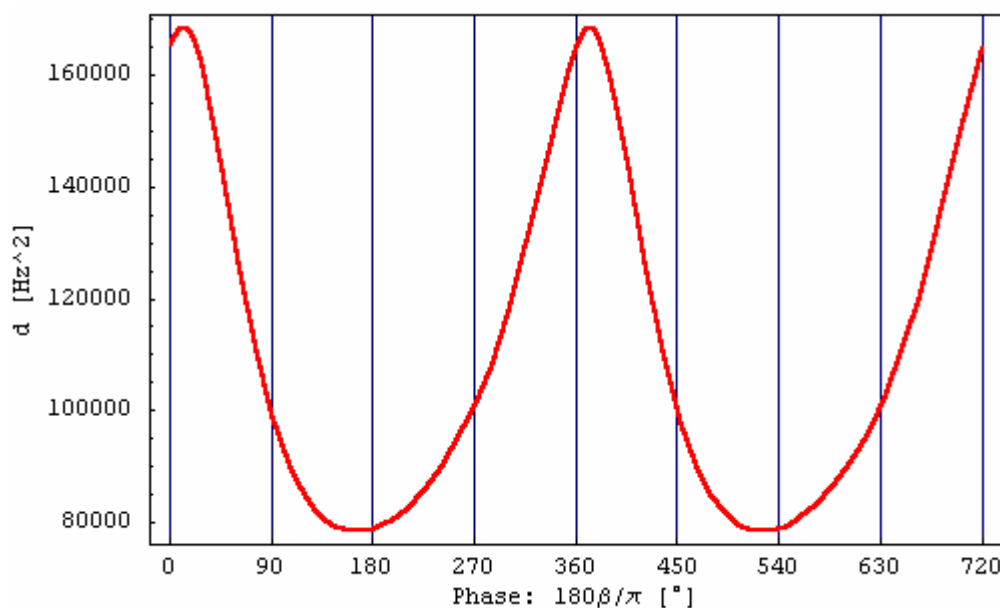


Abb. 5.20 Der simulierte Verlauf der Federkonstanten mit der Phasenverschiebung

Abschließend ist der Ursprung der nachgewiesenen Federkraft nachzugehen. Im Abschnitt 5.3 wurde das Klopfen als mögliche Quelle von Scherkräften eingeführt. Beim Klopfen berührt die Stimmgabel – beziehungsweise die Spitze, die an der Stimmgabel befestigt ist – zeitweise die Oberfläche der unteren Stimmgabel. Vorausgesetzt war, dass die obere Stimmgabel nicht exakt senkrecht zu der Oberfläche steht. Die Berührung der beiden Stimmgabeln findet nur in einem beschränkten Zeitintervall statt – wenn die Richtung und der Betrag der Amplitude der oberen Stimmgabel es erlauben. Da die Federkraft aus diesem Grund nicht linear ist, ergibt sich eine nichtlineare Differentialgleichung.

In unserem Experiment kann der Klopfmechanismus jedoch nicht der Ursprung der Federkraft sein, denn das Verhalten der  $z$ -Auslenkung zeigt eine Variation von mehr als 100nm (Abb. 5.21). Wäre der Klopfmechanismus ausschlaggebend, so würde die Federkonstante in einem Bereich von einigen nm sehr stark variieren und folglich müsste die  $z$ -Auslenkung um einen entsprechend kleinen Werte oszillieren. Deshalb ist anzunehmen, dass in diesem Experiment die Spitze der oberen Stimmgabel stark auf die untere Stimmgabel drückt, mit dieser eine

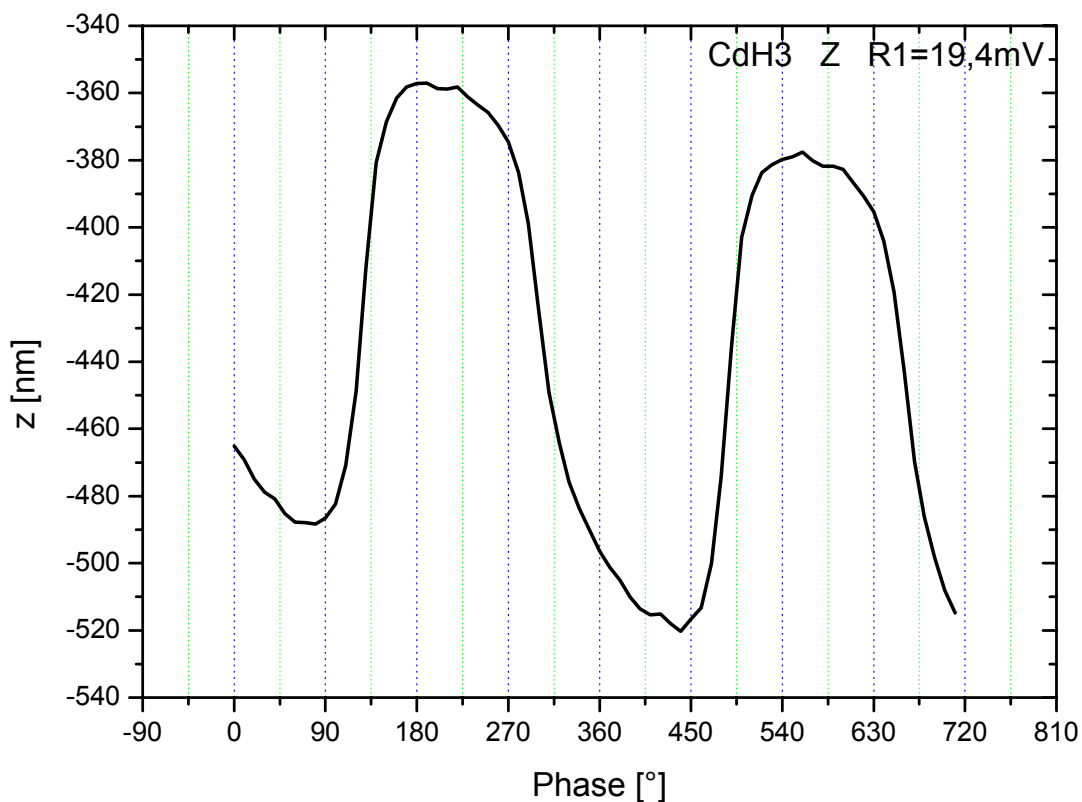


Abb. 5.21 Die  $z$ -Auslenkung variiert mit der Phasenverschiebung über 100nm.

mechanische Verbindung eingeht und während der Oszillation auf derselben Stelle verbleibt. Das elastische Verbiegen der Spitze zusammen mit dem einen Arm der Stimmgabel erzeugt eine Rückstellkraft und entspricht somit einer Feder, über die die beiden Stimmgabeln miteinander gekoppelt sind. Die Amplitude der oberen Stimmgabel ändert sich nur noch schwach mit der  $z$ -Auslenkung; nur ein Hineinfahren der Spitze in die Oberfläche – mit implizierter Verformung der Spitze – ermöglicht eine Änderung der Federkonstante und damit ein Regeln der Elektronik auf eine konstante Amplitude. Deshalb variiert die  $z$ -Auslenkung in Abb. 5.21 um mehr als 100nm.

Der Kurvenverlauf der Amplitude  $X_2$  aus Abb. 5.17 weist eine deutliche Abweichung von einem sinusförmigen Verlauf auf; die Kurve verläuft nicht symmetrisch um ihre Extremalwerte herum. Demzufolge ist von einer nichtlinearen Kopplung auszugehen, wobei der konkrete Grund für diese Nichtlinearität nicht bekannt ist.

Bevor die mechanische Verbindung zwischen den beiden Stimmgabeln einsetzt, könnte vermuten werden, dass bei einer geeigneten  $z$ -Auslenkung beziehungsweise bei einem geeigneten Setpoint als Amplitude der oberen Stimmgabel der Klopfmechanismus zu tragen kommt. Für den Klopfmechanismus kann ein ähnliches Verhalten der unteren Stimmgabel erwartet werden, wie in diesem Abschnitt mit einer maximalen Amplitude bei  $270^\circ$  gezeigt wurde, obwohl der mechanische Kontakt nur für ein begrenztes Zeitintervall der Oszillation vorhanden ist; die Oszillation der  $z$ -Auslenkung müsste jedoch eine wesentlich kleiner Amplitude aufweisen. Hier wurde die Amplitude der oberen Stimmgabel auf einen Wert von 19,4mV fixiert; auch bei einem Wert der Amplitude von 24,5mV variiert die  $z$ -Auslenkung extrem.

Erst die nächste durchgeführte Messung mit einem konstanten Wert für die Amplitude  $X_1$  von 30,9mV weist eine wesentlich kleinere Oszillation der  $z$ -Auslenkung mit der Phasenverschiebung  $\beta$  von ca. 6nm auf (Abb. 5.22). Das Maximum der Amplitude in dieser Messung ist jedoch nur unwesentlich von der Phase  $360^\circ$  entfernt, wie es der Fall ist, wenn die Kopplung durch Reibung dominiert wird. In unseren Messungen gibt es somit keinen Hinweis auf einen Klopfmechanismus.

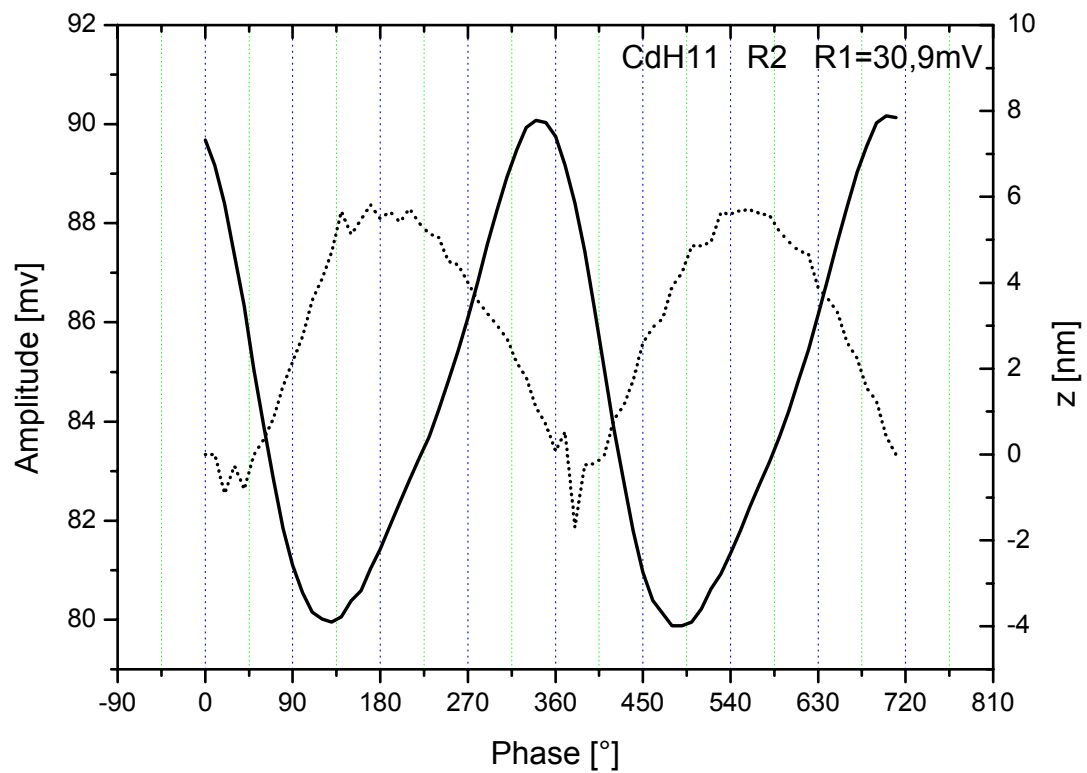


Abb. 5.22 Die Amplitude (durchgezogene Linie) und die z-Auslenkung (gepunktete Linie) in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung.



### 5.3.4 Der Einfluss der Wasserbrücke

Wenn eine Amplitude  $X_1$  als Setpoint eingestellt wird, die nur etwas kleiner als die Maximalamplitude ist, so ergeben sich weitere Zusammenhänge. Dazu ist in Abb. 5.23 die  $z$ -Auslenkung (gepunktete Linie) in Abhängigkeit von der Phasenverschiebung  $\beta$  bei einer konstanten Amplitude der oberen Stimmgabel von 64,9mV dargestellt. Der Kurvenverlauf verhält sich für kleine  $z$ -Werte wie in den vorangegangenen Messungen, für  $z$ -Werte über 1066nm jedoch bilden sich Plateaus aus.

Die Änderung der  $z$ -Auslenkung ist eine Konsequenz aus der Kopplungskonstanten  $k_{12}$ , die sich ständig verändert, damit abhängig von der Phasenverschiebung die Amplitude der oberen Stimmgabel gleich bleibt. In dem Bereich, in dem sich die  $z$ -Auslenkung kaum ändert, d.h. im Bereich des Plateaus, muss sich die Kopplungskonstante sehr stark mit Variation von  $z$  ändern. Da die Plateaus außerdem an den Stellen mit maximalen  $z$ -Werten auftreten, bei denen überhaupt noch eine Kopplung existiert, ist zu vermuten, dass sich zwischen der Spitze der oberen Stimmgabel und dem Wasserfilm auf der unteren Stimmgabel eine Wasserbrücke

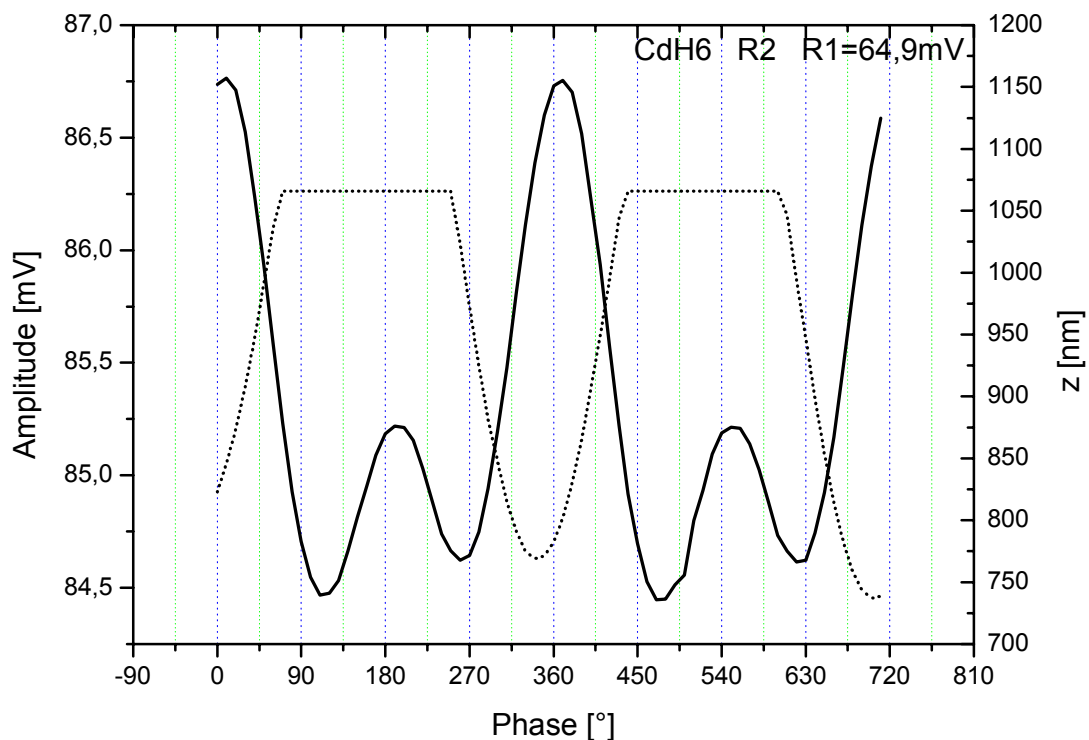


Abb. 5.23 Die gepunktete Linie zeigt das Verhalten der  $z$ -Auslenkung mit der Phasenverschiebung. Wenn die Wasserbrücke droht abzureißen, so ändert sich die Kopplungskonstante sehr stark mit der  $z$ -Auslenkung. Die durchgezogene Linie bezeichnet die Amplitude.

ausbildet, die bei einer  $z$ -Auslenkung – die den Plateaus entspricht – droht auseinander zu gehen. Nur mit dem Abreißen der Wasserbrücke kann die plötzliche sehr steile Abnahme der Kopplung erklärt werden. Trotzdem kann in dem Bereich, in dem die Wasserbrücke beginnt abzureißen, die Amplitude der oberen Stimmgabel konstant gehalten werden, wie diese Messung und auch eine Messung mit einer Amplitude von  $X_1 = 67,4\text{mV}$  darlegen; bei dieser Amplitude bleibt die  $z$ -Auslenkung über der gesamten Phasenverschiebung innerhalb der Messgenauigkeit auf einem unveränderten Wert.

Ebenfalls die Amplitude zeigt bei den Messungen mit nur einer kleinen Dämpfung neue Merkmale (Abb. 5.24): Es treten bei einer Phasenverschiebung von  $180^\circ$  und  $540^\circ$  zwei zusätzliche etwas kleinere Maxima auf, die sich aus einer Überlagerung der ursprünglichen Kurve mit einer zweiten Kurve ergeben. Die ersten Vermutungen, es handelt sich bei der zweiten Oszillation um eine weitere Scherkraft, stellten sich jedoch als falsch heraus. Mathematisch muss die gesamte Kurve durch

$$X_2(\beta) = c_0 \sin(\beta + c_1) + d_0 \sin^2(\beta + d_1) + e_0$$

Gl: 5.21

beschreiben werden, wobei der erste Term die oben beschriebene Kopplung über einen

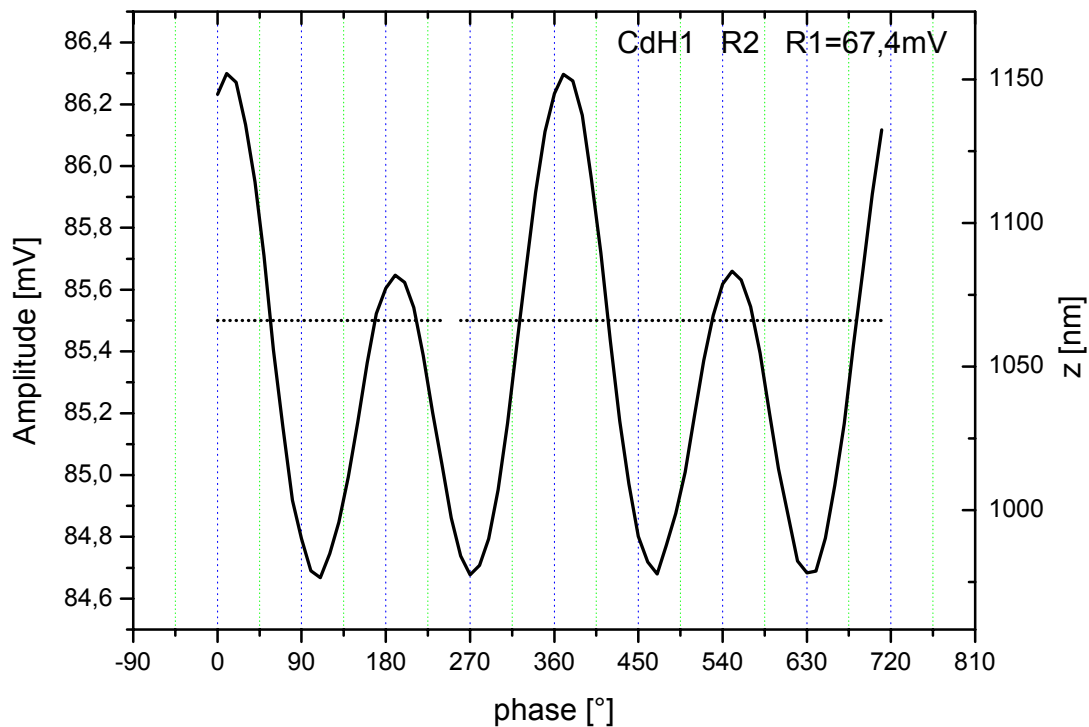


Abb. 5.24 Die Amplitude (durchgezogene Linie) weist eine zusätzliche Oszillation auf, während die  $z$ -Auslenkung (gepunktete Linie) sich nicht verändert

Reibungsterm widerspiegelt. Alternativ könnte der zweite Term durch  $d_0 \sin(2\beta + d_1)$  ersetzt werden, wobei der Unterschied sich in der Messung nicht ausmachen lässt. Wird der zweite Term für verschiedene Messungen beobachtet, bei denen die Amplitude der oberen Stimmgabel  $X_1$  auf einen immer kleineren Wert eingestellt wird, so tritt der  $\sin^2$ -Term immer stärker in den Hintergrund. Aber selbst bei der Messung aus Abschnitt 5.3.2 (Abb. 5.11) mit einer Amplitude  $X_1 = 40\text{mV}$  ist dieser noch zu erkennen. Ein Fit der verschiedenen Messungen mit dem Modell aus Gl: 5.21 bestätigt: Der zweite Term ist unabhängig von der Amplitude  $X_1$  und besitzt immer die gleiche Amplitude  $d_0$  und Phase  $d_1$ . Hinzu kommt, dass eine  $\sin^2$ -Abhängigkeit auch festzustellen ist, wenn zwischen den beiden Stimmgabeln keine Kopplung wirkt. Dies ist Abb. 5.10 zu entnehmen, in der die entsprechende Abhängigkeit im Offset der unterschiedlichen Annäherungskurven bemerkbar ist. Infolgedessen kann keine zusätzliche Scherkraft den  $\sin^2$ -Term bewirken. Stattdessen ist von einer elektronischen Kopplung zwischen den beiden benachbarten Stimmgabeln auszugehen, die konsequenterweise unabhängig von der  $z$ -Auslenkung ist.

## **5.4 Diskussion**

In den vorgestellten Messungen konnten eindeutig die Existenz eines Wasserfilms auf unseren Oberflächen – auf dem Glassubstrat und auf der Stimmgabel – nachgewiesen und den erheblichen Einfluß dieses Wasserfilms auf den Scherkraft-Mechanismus belegt werden. Zunächst macht sich der Wasserfilm bemerkbar, indem sich zwischen Spitze und Oberfläche eine Wasserbrücke ausbildet, wenn die Spitze an die Oberfläche angenähert wird. Dies konnten anhand von Plateaus in der  $z$ -Abhängigkeit abgeleitet werden. Weitere Arbeiten belegen ebenfalls die Existenz einer Wasserbrücke zwischen Spitze und Oberfläche [88, 96], insbesondere dann, wenn ebenfalls auf der Spitze ein Wasserfilm vorhanden ist, wie es für eine Aluminiumoberfläche wahrscheinlich ist. Diese Wasserbrücke bewirkt eine sehr hohe Arbeitsdistanz, die weit über der Dicke des Wasserfilms liegen kann. In den Annäherungskurven hat sich jedoch kein Sprung gezeigt, der auf ein plötzliches Ausbilden einer Wasserbrücke hindeuten könnte. Einen solchen Sprung haben allerdings andere Gruppen gefunden [89], die außerdem eine Hysterese des Sprungs beim Heranfahren und

Entfernen gemessen haben. Mit der Bildung einer Wasserbrücke gehen zwangsläufig auch Kapillarkräfte einher. Eine Abschätzung dieser Kräfte und die Tatsache, dass diese Kräfte vertikal zur Oberfläche wirken, schließt indessen diese als messbare Kräfte im Scherkraftmikroskop aus [89]. Unsere Messungen machen dies deutlich: Auch wenn die Kräfte zwischen Spitze und Oberfläche ausschließlich über eine Wasserbrücke wirken, so sind diese Kräfte Reibungskräfte und keinesfalls elastische Kräfte, wie es Kapillarkräfte sind. Den Einfluss eines Wasserfilms auf den Scherkraft-Mechanismus, der sich auf einer Probenoberfläche befindet, haben viele Gruppen bekräftigt. Beispielsweise haben Vaccaro *et al.* [88] den Unterschied im Scherkraft-Mechanismus für Proben mit unterschiedlicher Wasseraffinität gezeigt; außerdem hat die Luftfeuchtigkeit einen erheblichen Einfluss auf die Dicke des Wasserfilms und damit auf den Scherkraft-Mechanismus [84,86,90]. Allein schon eine hohe Arbeitsdistanz von einigen 10nm signalisiert den Einfluss eines Wasserfilms, da der Klopfmechanismus eine Änderung der Oszillation nur bei einer  $z$ -Auslenkung, die um wenige nm variiert, erklären kann und andere Kräfte wie *van der Waals-Kräfte* oder elektrostatische Kräfte ohnehin nicht in Betracht kommen – wie oben begründet wurde. Unseren Messungen konnten belegen, wie der Wasserfilm sich auf die Oszillation auswirkt: Er bewirkt eine viskose Reibung der Spitze im Wasserfilm, falls die Dicke des Wasserfilms wie in unserem Fall recht groß ist.

Ferner konnten mit unseren Messungen eine elastische Kraft zwischen Spitze und Oberfläche nachweisen werden, sofern die Spitze durch den Wasserfilm hindurch die Oberfläche berührt. Da diese Kraft elastisch ist, kann ausgeschlossen werden, dass die Spitze mechanisch über die Oberfläche reibt. Allerdings kann eine Kopplung, die elastisch und gleichzeitig über einen Reibungsterm koppelt, nicht generell widerlegt werden. Der Klopfmechanismus kommt als Ursache dieser Kraft nicht in Betracht, weil die Kopplungskonstante nur sehr schwach von der  $z$ -Auslenkung abhängt. Insofern bleibt als Erklärung nur eine elastische Verformung der Spitze als Ursache dieser Kraft übrig. Impliziert ist dabei, dass die Spitze während der gesamten Oszillation weitgehend auf derselben Stelle der Oberfläche verharrt. Auch wenn die Amplitude der Spitze somit relativ zur Oberfläche gleich Null ist, so ist jedoch die Amplitude der oberen Stimmgabel ungleich Null. Dies folgt aus dem sanften Abfall der Approachkurve, wenn die Spitze nach der ersten Berührung noch stärker an die Oberfläche herangefahren wird. Die elastische Verformung der Spitze unter dem Einfluss der Oberfläche entspricht ebenfalls der Vorstellung, die bei dem Klopfmechanismus vorausgesetzt wird. Deshalb

bestätigen unsere Messergebnisse prinzipiell die Möglichkeit des Klopffmechanismus; andererseits ist es fraglich, ob der Klopffmechanismus realistisch ist, wenn sich ein Wasserfilm auf der Oberfläche befindet. Würde es einen Klopffmechanismus geben, so würde eine sehr steile Abnahme der Amplitude in der Annäherungskurve erwartet, wenn der Klopffmechanismus als Scherkraft einsetzt. Dies tritt jedoch nicht ein und ebenso ist dieses Verhalten in den wenigsten Annäherungskurven anderer Gruppen [87, 88, 89, 90, 91, 92, 93, 94, 95] zu beobachten, wenngleich beispielsweise in der Arbeit von Brückl *et al.* [97] ein solches Verhalten zu erkennen ist. Aus Experimenten [98], in denen die Scherkraft zwischen zwei parallelen Ebenen in Abhängigkeit von der Dicke der Flüssigkeit zwischen den beiden Ebenen gemessen wurde, ist bekannt, dass die Viskosität einer Flüssigkeit zu einer Oberfläche hin zunimmt. Dies gilt jedoch nur für die nächsten Lagen zur Oberfläche. Brunner *et al.* [89] haben eine Zunahme der Viskosität eines Wasserfilms auf einer Siliziumoberfläche gemessen; die Viskosität nimmt in einem Abstand von 5nm vor der Oberfläche um einen Faktor von ca. 37 zu. Auch wenn unsere Oberflächen keine regelmäßige Potentialstruktur besitzen wie es bei einer Siliziumoberfläche der Fall ist, kann von einer Zunahme der Viskosität zur Oberfläche hin ausgegangen werden. Voraussetzung dafür ist eine relativ starke Bindung der Wassermoleküle mit der Oberfläche, ähnlich wie es bei der Beschreibung einer laminaren Strömung vorausgesetzt wird. Um den Gedankengang weiterzuführen, wird angenommen, die Viskosität nehme so stark zur Oberfläche hin zu, dass die Spitze infolgedessen, bevor sie die Oberfläche der Probe mechanisch berührt, eine leichte elastische Verformung eingeht. In diesem Fall könnte nicht mehr von einem Klopffmechanismus gesprochen werden. Die erwartete Annäherungskurve würde nicht den extrem steilen Abfall verlangen und eher den gemessenen Annäherungskurven der oben genannten Zitate sowie unseren Messungen entsprechen. Außerdem würde dieses Bild den Messergebnissen anderer Gruppen gerecht [90, 94], die bei der Annäherung auf die Zunahme eines elastischen und eines inelastischen Anteils als Scherkraft weisen. Ob die Zunahme der Viskosität zur Oberfläche hin ausreicht, um das oben beschriebene Bild zu rechtfertigen, kann nicht beantwortet werden. Auch unsere Messungen aus Abschnitt 5.3.3 zeigen dafür keinen eindeutigen Hinweis. Weitere Messungen nach unserer Methode sollten es jedoch ermöglichen, eine Aussage zu treffen, wie groß der Übergangsbereich, in dem Reibungskräfte dominieren, zu dem, der von elastischen Kräften bestimmt wird, wirklich ist.

Befindet sich kein Wasserfilm auf der Oberfläche, wie es beispielsweise bei Messungen im

Vakuum der Fall ist, so widerspricht nichts dem Klopfmechanismus. Dies gilt auch für Messungen bei tiefen Temperaturen. Der beste Nachweis des Klopfmechanismus bleibt indessen eine sehr kurze und steile Arbeitsdistanz, die linear von der Oszillationsamplitude abhängt [99]. Außerdem impliziert der Klopfmechanismus ein nichtlineares Verhalten, was sich beispielsweise in einer asymmetrischen Resonanzkurve bemerkbar macht. Signifikant ist das nichtlineare Verhalten für den Klopfmechanismus jedoch nicht: In unseren Messungen macht sich ebenfalls ein nichtlinearer Zusammenhang bemerkbar, wenn die Spitze die Oberfläche berührt und elastisch verformt wird.

Die hier vorgestellten Messungen bestätigen, wie gravierend ein Wasserfilm auf der Probenoberfläche die Scherkraftmessungen beeinflusst. Unterschiedliche Ergebnisse von Topographiemessungen mit Variation der Luftfeuchtigkeit [100, 101, 102] oder Höhendifferenzen in der Topographie, die ausschließlich auf verschiedene Wasseraffinitäten der Oberfläche zurückzuführen sind, demonstrieren, wie wichtig die Berücksichtigung des Wasserfilms auf der Oberfläche ist. Die beste Auflösung erreicht das Scherkraftmikroskop, wenn elastische Scherkräfte eine Rolle spielen, die Oszillationsamplitude dabei jedoch nicht zu klein wird.

## 6 Messungen mit dem SNOM

In diesem Kapitel werden Anwendungen mit dem neu aufgebauten optischen Nahfeldmikroskop vorgestellt. Zunächst gilt das Interesse Messungen mit dem Scherkraft-Mechanismus, mit dem Topographien unterschiedlicher Oberflächen analysiert werden. Dabei werden Ablations-Krater und Stufenkanten untersucht und gleichzeitig die korrekte Arbeitsweise des Scherkraftmikroskops demonstriert, die die Voraussetzung für optische Untersuchungen mit dem Nahfeldmikroskop bildet. In den anschließenden Abschnitten wird das optische Nahfeldmikroskop im eigentlichen Anwendungsbereich eingesetzt. Zunächst wird anhand des Transmissionsverhaltens einer Probe das Auflösungsvermögen des SNOMs abgeschätzt. Ferner wird ein Weg vorgestellt, um neben dem Auflösungsvermögen auch die Größe der eingesetzten Apertur zu ermitteln. Dabei wird der Unterschied zwischen beiden Größen – Auflösungsvermögen und Apertur – herausgestellt. Abschließend findet das optische Nahfeldmikroskop als Fluoreszenzmikroskop Anwendung. Bei diesen Messungen wird neben der Topographie auch das Fluoreszenzlicht von Pyridine-2-Molekülen nachgewiesen, so dass Rückschlüsse auf deren Strukturierung gezogen werden können. Bevor jedoch das optische Nahfeldmikroskop in Messungen eingesetzt werden kann, ist eine Kalibrierung des Mikroskops u.a. mit Hilfe von Interferenzmessungen notwendig.

### 6.1 Kalibrierung

Wenn Höheninformationen oder laterale Strukturen mit dem SNOM analysiert werden sollen, dann ist die Kenntnis der genauen Piezoauslenkungen unabdingbar. Da die Herstellerangaben nicht ohne weiteres übernommen werden können und auf jeden Fall zu überprüfen sind, wurde eine Kalibrierung der Piezoelemente durchgeführt. Dies wurde in zwei unterschiedlichen Experimenten realisiert – eines für die drei  $z$ -Piezoelemente und eines für den  $x$ - $y$ -Tisch.

Um die  $z$ -Piezoelemente zu kalibrieren, wurde das Interferenzverhalten des aus der SNOM-Spitze tretenden Lichtes ausgenutzt. Wenn ein einfaches Glassubstrat als Probe eingesetzt wird, so kann das Licht – ausgehend von der SNOM-Spitze – entweder direkt das Glassubstrat passieren oder erst nachdem es am Glassubstrat und anschließend an der SNOM-

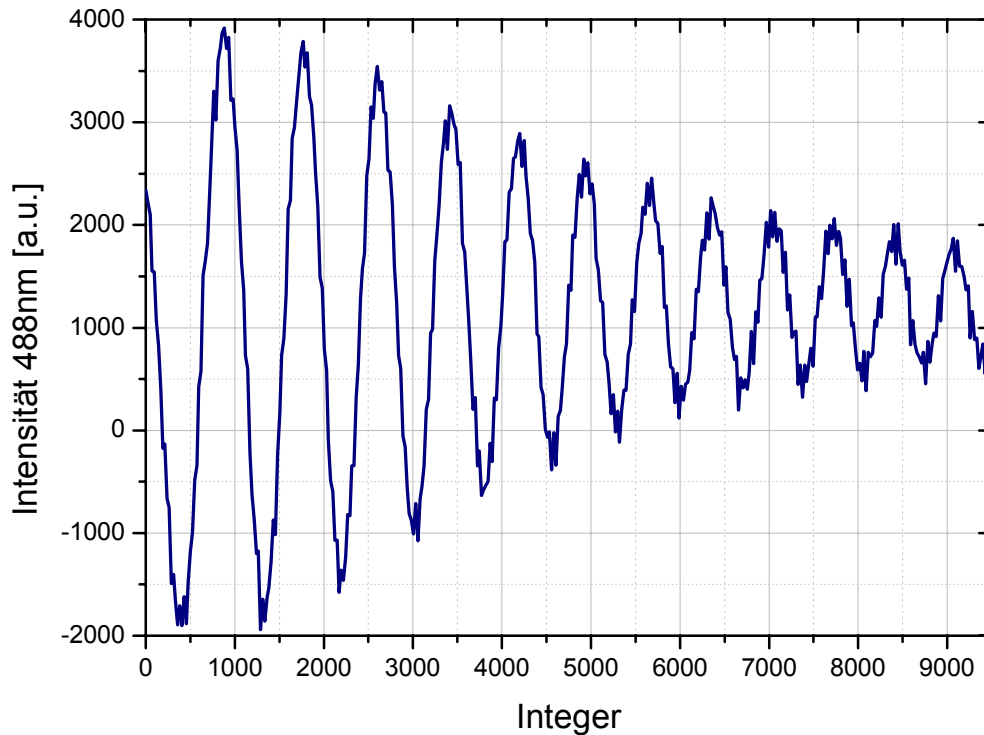


Abb. 6.1 Intensitätsverlauf bei Annäherung einer SNOM-Spitze aus großem Abstand (rechts) an ein teilweise reflektierendes Glassubstrat. Die x-Achse ist in 16Bit-Integerzahlen eingeteilt, diese entsprechen dem Abstand zwischen SNOM-Spitze und Glassubstrat.

Spitze reflektiert wurde. Dementsprechend gibt es Abstände zwischen SNOM-Spitze und Glassubstrat, bei denen die einfach reflektierte und die direkt transmittierte Lichtwelle konstruktiv beziehungsweise destruktiv interferieren. Aus diesem abstandabhängigem Intensitätsverlauf des transmittierten Lichtes und der Kenntnis der verwendeten Wellenlänge, lässt sich die Kalibrierung der z-Piezoelemente vornehmen.

Dazu wurde eine SNOM-Spitze aus einer großen Entfernung an das Glassubstrat angenähert, während die angelegte Spannung der z-Piezoelemente und die Intensität des transmittierten Lichtes gemessen wurden. Das Ergebnis ist in Abb. 6.1 dargestellt; wobei anstelle der Spannung der z-Piezoelemente die entsprechenden 16Bit-Integerzahlen die x-Achse bilden. Diese Integerzahlen werden beim Umwandeln des analogen Spannungssignals der z-Piezoelemente in ein digitales Datenformat durch die 16Bit-A/D-Datenerfassungskarte des Computers generiert. Die Benutzung der Integerzahlen hat den Vorteil, dass mit der Kalibrierung der z-Piezoelemente in der Einheit nm/Integer die eingelesenen und als 16Bit-Integerzahlen gespeicherten Daten direkt in die Einheit nm umgerechnet werden können. Eine weitere Umrechnung der Kalibrierung in der Einheit nm/V ist unproblematisch, indem der ursprüngliche Wert mit  $65536 \text{ Integer} / 20 \text{ V}$  multipliziert wird.

Zum Kalibrieren wird die Änderung des tatsächlichen Abstands zwischen Spitze und Glassubstrat herangezogen. Diese ist aus der Lage der Extrema aus Abb. 6.1 bekannt: Ein



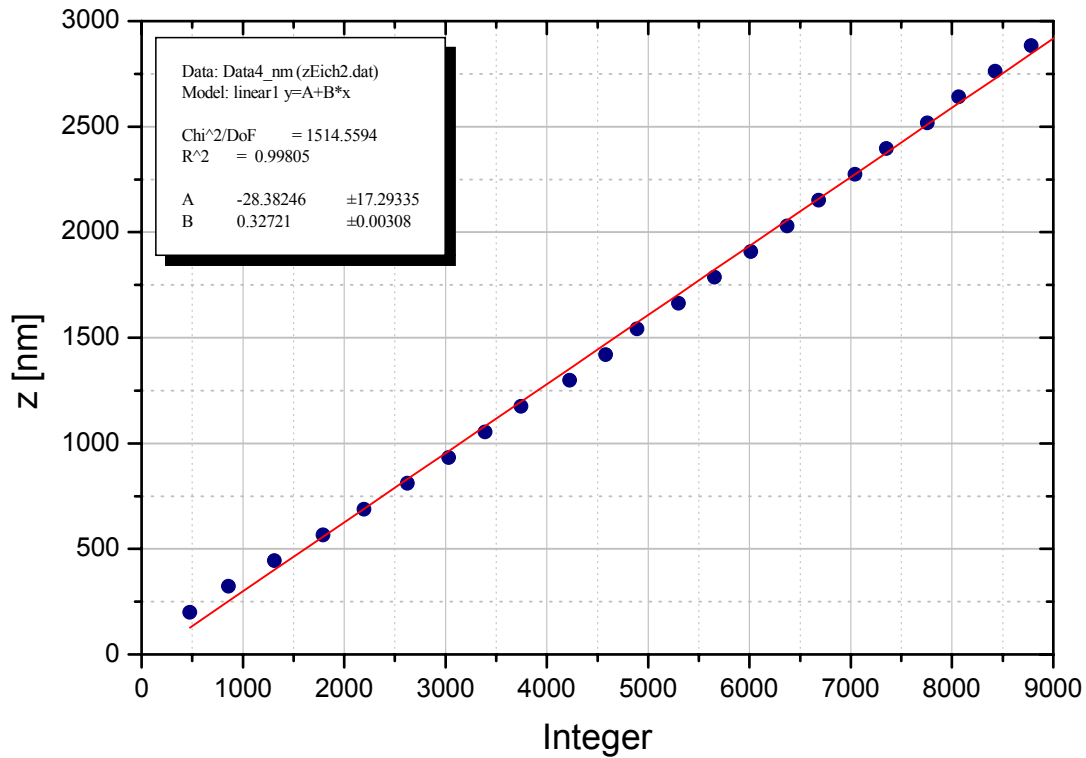


Abb. 6.2 Der Zusammenhang zwischen der tatsächlichen Auslenkung  $z$  und der gemessenen Auslenkung, die in Integerzahlen aufgetragen ist. Jeder Punkt korrespondiert mit einem Extrema aus Abb. 6.1.

Maximum hat einen Abstand von  $\lambda/4 = 122\text{nm}$  zum benachbarten Minimum. Ferner sind die Differenzen der benachbarten Extrema auf der Skala von Integerzahlen bekannt, die die gemessenen Auslenkungen der  $z$ -Piezoelemente widerspiegeln. Dieser Zusammenhang ist in Abb. 6.2 aufgetragen, indem jedem Extrema die entsprechenden Werte für Auslenkung  $z$  und Integerzahl  $N$  zugeordnet wurden. Die Steigung zwischen den Punkten ergibt die Umrechnung der gemessenen Integerzahlen in der tatsächlichen Auslenkung in nm. Diese lässt sich wie folgt durch die lineare Anpassung bestimmen zu

$$\Delta z = 0.327 \cdot \frac{\text{nm}}{\text{Integer}} \cdot \Delta N$$

Gl: 6.1

und impliziert die Kalibrierung der  $z$ -Piezoelemente.

Der lineare Fit aus Abb. 6.2 weist neben der Kalibrierung auf eine weitere wichtige Eigenschaft der  $z$ -Piezoelemente hin: Ihre Auslenkung ist über eine große Distanz ( $3\mu\text{m}$ ) weitgehend linear. Eine geringe Nichtlinearität ergibt sich lediglich durch eine Abweichung der Messdaten vom linearen Fit im oberen und unten Bereich, die sich durch eine leichte Krümmung der Messdaten zeigt. In Anbetracht dieses systematischen Fehlers kann dennoch generell der konstante Umrechnungsfaktor  $\Delta z$  verwendet werden, da ein Fit, der ausschließlich auf die 8 rechten Punkte aus Abb. 6.2 beschränkt ist, für  $\Delta z$  einen ähnlichen

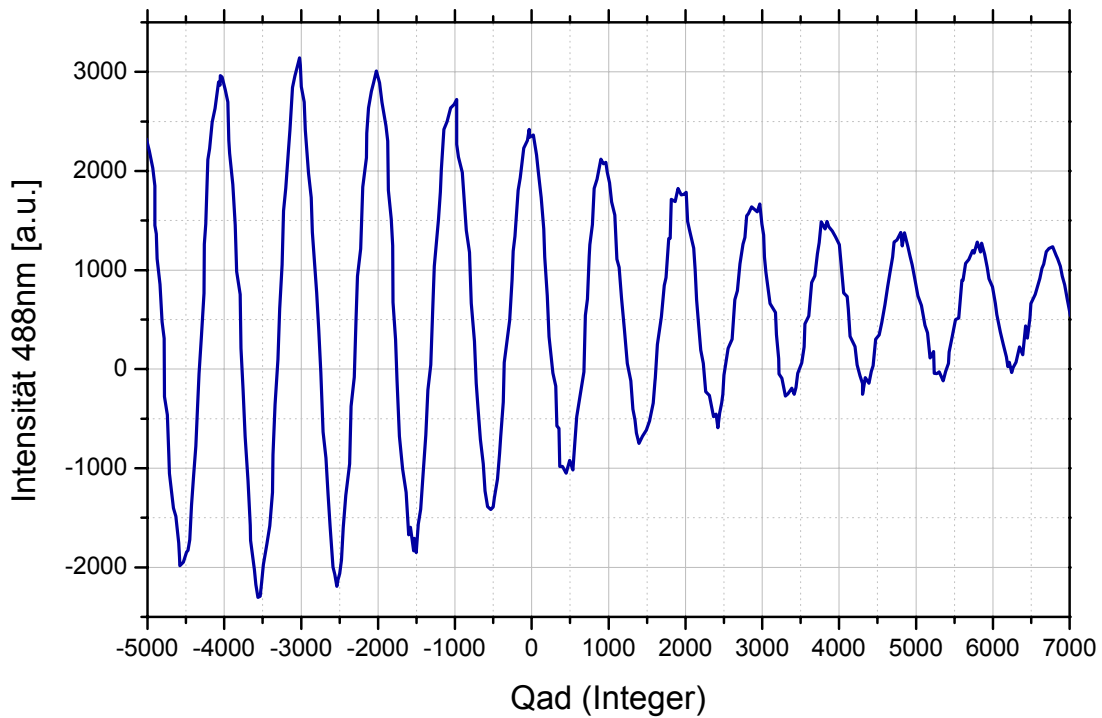


Abb. 6.3 Hier ist der Intensitätsverlauf während einer Annäherung gezeigt. Die Integerzahlen bilden die x-Achse und kommen der Auslenkung der z-Piezoelemente – gemessen mit dem Quadrantendetektor – gleich.

Umrechnungsfaktor von  $0.352 \cdot \text{nm}/\text{Integer} \cdot \Delta N$  ergibt und somit auf einen einigermaßen kleinen Fehler hinweist.

Im Nachhinein wird die Notwendigkeit dieser Kalibrierung deutlich, da in einem Vergleich der aus den Herstellerangaben berechnete Kalibrierungsfaktor

$$\Delta z_H \frac{15\mu\text{m}}{10\text{V}} \cdot \frac{10\text{V}}{65536\text{Integer}} \cdot \Delta N = 0.229 \frac{\text{nm}}{\text{Integer}} \cdot \Delta N,$$

Gl: 6.2

stark von dem tatsächlichen, hier bestimmten Wert abweicht.

Obwohl mit der Spannung der z-Piezoelemente auf diese Weise die Höheninformation recht gut bekannt ist und der Fehler in der Größenordnung von ca. 10% Prozent liegt, ist es für einige Untersuchungen erstrebenswert, die Höhenposition noch genauer zu bestimmen. Für diese Aufgabe wurde ein Quadrantendetektor in das optische Nahfeldmikroskop integriert, der zusätzlich die Auslenkung der z-Piezoelemente misst (Abschnitt 3.5). Bei einer wiederholten Messung wurde nun zusätzlich zur Spannung der z-Piezoelemente die Differenzspannung zweier Photodioden des Quadrantendetektors aufgezeichnet, die ebenfalls die Auslenkung der z-Piezoelemente wiedergibt. Diese Daten sind in Abb. 6.3 wiederum mit den korrespondierenden Integerzahlen anstelle der Spannungswerte dargestellt. Werden die Positionen der Extrema wie zuvor beschrieben ausgewertet, so ergibt sich der Zusammenhang

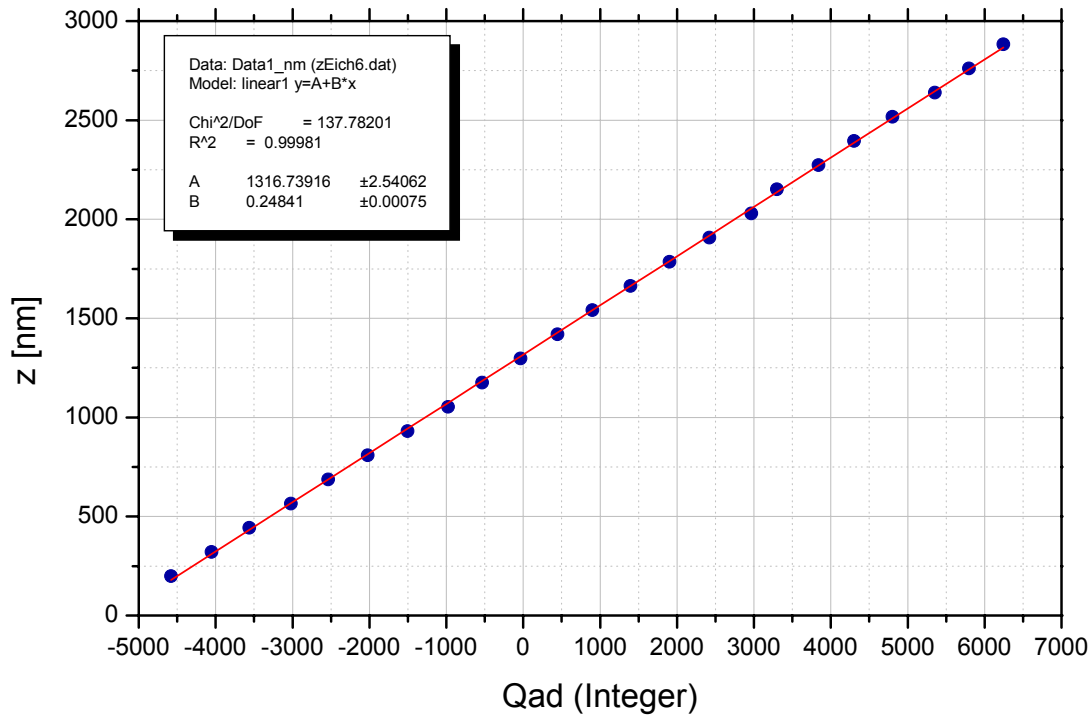


Abb. 6.4 Dieses Diagramm zeigt den Zusammenhang zwischen der tatsächlichen und mit dem Quadrantendetektor gemessenen Auslenkung. Der lineare Fit (durchgezogene Linie) unterstreicht die Messgenauigkeit des Quadrantendetektors auf einer großen Skala.

aus Abb. 6.4. Dieser zeigt ein noch besseres lineares Verhalten zwischen der mit dem Quadrantendetektor bestimmten Auslenkung und der tatsächlichen Auslenkung, die sich aus der Extremaposition der Interferenzmessung ergibt. Dementsprechend ist die Verwendung des Quadrantendetektors immer dann sinnvoll, wenn große Höhenunterschiede im Bereich von  $\mu\text{m}$  möglichst genau bestimmt werden sollen. Bei kleinen Höhendifferenzen ist die Piezospaltung als Höheninformation vorteilhaft, da diese Methode eine wesentlich bessere Auflösung besitzt.

Der Fit aus Abb. 6.4 ergibt eine Kalibrierung für den Quadrantendetektor von

$$\Delta z_Q = 0.2484 \cdot \frac{\text{nm}}{\text{Integer}} \cdot \Delta N$$

Gl: 6.3

wenn eine Verstärkung von 10 an der Elektronik des Quadrantendetektors eingestellt ist.

Ferner muss neben der Kalibrierung in  $z$ -Richtung auch eine Überprüfung der Auslenkung des  $x$ - $y$ -Tisches vorgenommen werden. Für diesen Zweck stand ein Kalibrierungsgitter (CAT 607-STM von *Ted Pella Inc.*) zur Verfügung, welches aus parallelen abgesenkten Linien aufgebaut ist, die in  $x$ - und in  $y$ -Richtung verlaufen. Die parallel verlaufenden Linien haben einen Abstand von  $0.463\mu\text{m}$ , so dass ein regelmäßiges zweidimensionales Gitter entsteht. Dieses ermöglicht eine Kalibrierung des  $x$ - $y$ -Tisches, indem die gemessene Topographie mit

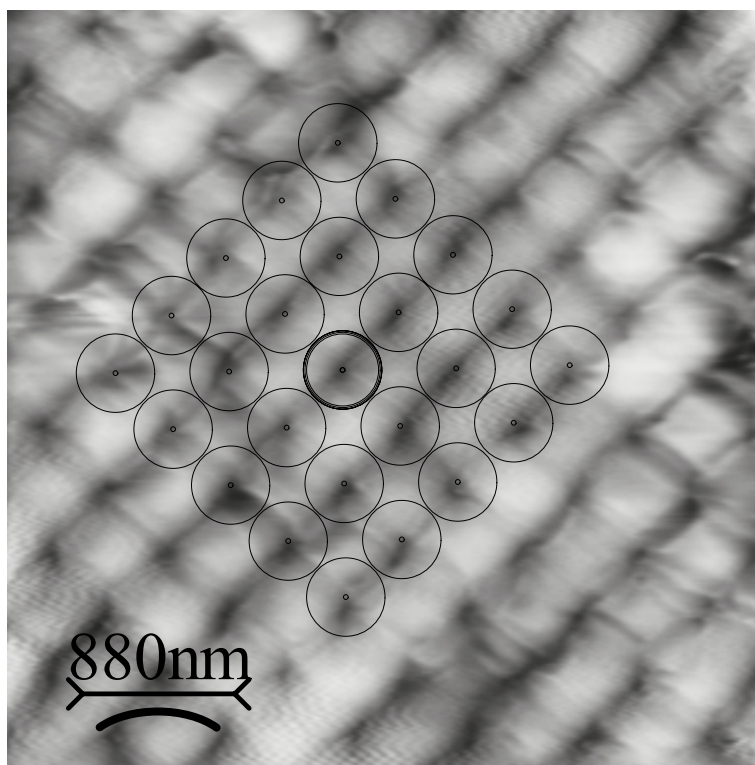


Abb. 6.5 Dieses Bild zeigt die gemessene Topographie des Kalibrierungsgitters als TopView-Bild, d.h. hohe Bereiche sind hell und niedrigere Bereiche sind dunkel dargestellt. Ein rechteckiges Gitter, das einen Gitterabstand entsprechend dem Kalibrierungsgitter besitzt, ist dem Bild überlagert, so dass ein Vergleich von der berechneten mit der tatsächlichen Größe möglich ist. Dieser Vergleich zeigt eine gute Übereinstimmung und bestätigt die Kalibrierung des Herstellers.

den angegebenen Abständen verglichen wird.

Dazu wurde in Abb. 6.5 ein rechteckiges Gitter über die gemessene Topographie gelegt, welches den bezeichneten Abstand von  $0.463\mu\text{m}$  in beiden Dimensionen besitzt, wenn die vom Hersteller angegebene Kalibrierung für den x-y-Tische zur Berechnung verwendet wird. Die Abweichung der Topographie von diesem Gitter ist gering; sie rührt unter anderem von der Herunterskalierung des Scanbereiches mit der Matrix der Elektronik, da der Skalierungsfaktor nur bis auf einen Wert von  $\pm 0.01$  genau eingestellt werden kann, wodurch sich bei dem verwendeten Skalierungsfaktor von 0.2 ein relativer Fehler von 5% ergibt. Insofern bestätigt die Übereinstimmung zwischen Topographie und überlagertem Gitter die Kalibrierung des Herstellers\*, in der von einer Auslenkung von  $100\mu\text{m}$  bei einer Spannungsdifferenz von 10V (am Eingang des Verstärkers) ausgegangen wird.

\* Die auf dem Display des Verstärkers von *Physik Instrumente* angegebene Auslenkung entspricht nicht der tatsächlichen Auslenkung des x-y-Tisches, sondern es ist die im Handbuch beschriebene Kalibrierung zu verwenden. Ferner ist im Datenerfassungsprogramm *SXMImage* die Kalibrierung der Piezos zu berücksichtigen, da mit dieser Kalibrierung der Scanbereich in nm umgerechnet wird und eventuell bei der Bearbeitung des Bildes weiterverwendet wird. Die Piezoparameter können in der Datei *paramvac.stm* eingestellt werden. Am 10.10.01 wurden die alten Parameter von x:0.0153000 y:0.0153000 z:35.00000 auf x:0.02 y:0.02 z:10.7100 geändert. Mit den neuen Parametern muss der x-y-Scanbereich nur noch mit einem Faktor 1000 multipliziert werden (, d.h. von nm in  $\mu\text{m}$  geändert werden).

## 6.2 Bestimmung der Höhe einer Stufenkante

In Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Mergel [103], war die Frage nach der Schichtdicke unterschiedlicher Proben von Interesse. Aus der Schichtdicke kann im allgemeinen die Dichte des Schichtmaterials berechnet werden, deren Abhängigkeit vom Sputter- bzw. Aufdampfprozess untersucht werden sollte. Zur Erprobung der Messung von Schichtdicken wurde eine Probe mit Zirkoniumdioxid ( $\text{ZrO}_2$ ) als Schichtmaterial verwendet, welches aufgrund der hohen Festigkeit und der guten tribologischen Eigenschaft in der Industrie eine bedeutende Hochleistungskeramik ist.

Das Zirkoniumdioxid wurde als homogene Schicht auf ein Glassubstrat aufgedampft [103]. Um die Schichtdicke mit dem Scherkraft-Mechanismus jedoch bestimmen zu können, ist eine Stufenkante erforderlich, die der Schichthöhe entspricht. Dazu wurde vor dem Aufdampfen eine Linie mit einem Eddingstift auf dem Substrat aufgebracht, so dass nach dem

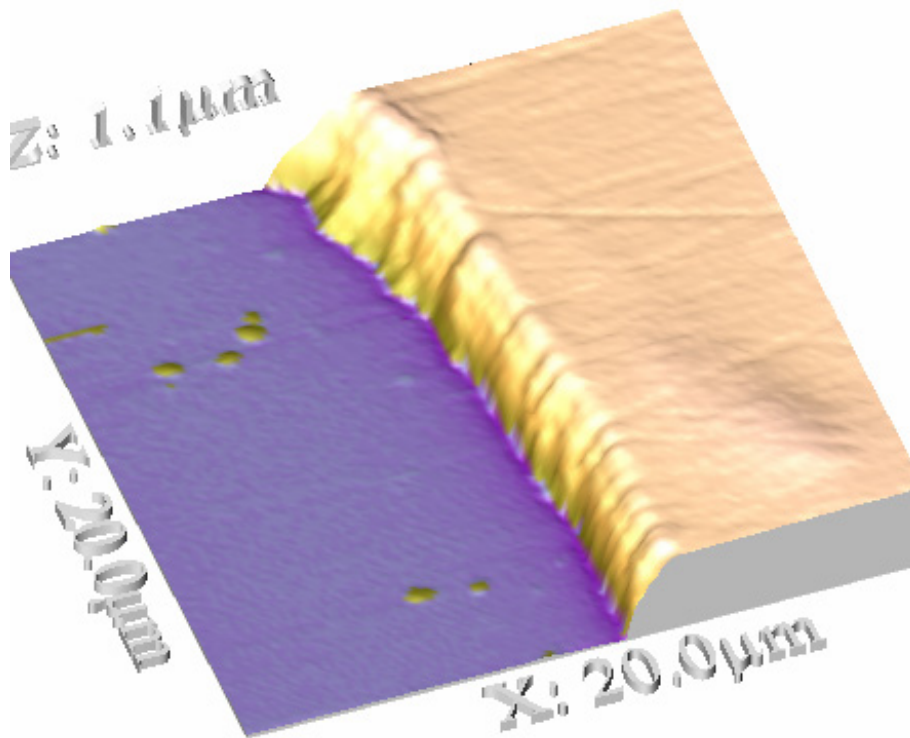


Abb. 6.6 Ein 3D-Bild von der Stufenkante zwischen links – dem Glassubstrat – und rechts – der Zirkoniumdioxidschicht. Das Bild enthält als Höheninformation – neben der Dreidimensionalität dieser Darstellung – eine Textur sowie eine Schattenbildung, um kleiner aber schnellvariierende Höhenunterschiede zum Ausdruck zu bringen.

Aufdampfprozess das Zirkoniumdioxid in dem Bereich dieser Linie in einem Ultraschallbad mit Aceton wieder entfernt werden konnte.

Die mit dem Scherkraftmikroskop gemessene Topographie dieser Probe ist in Abb. 6.6 als 3D-Bild, bei dem die Dreidimensionalität durch eine Textur sowie durch Schattenbildung zum Ausdruck kommt, dargestellt. In der linken Hälfte des Bildes befindet sich der Bereich der abgelösten Zirkoniumdioxidschicht. Dort ist die Oberfläche weitgehend glatt abgesehen von einigen kleinen Strukturen, die entweder aus Resten des Eddingstiftes oder aus abgelöstem Zirkoniumdioxid gebildet werden, das eventuell im Ultraschallbad auf das Glassubstrat geschwemmt wurde.

Die nicht entfernte Zirkoniumdioxidschicht auf der rechten Seite des Bildes weist geradlinige Spuren auf, die nicht parallel zur Scanrichtung verlaufen und folglich keine Artefakte sind. Diese könnten jedoch Risse in der Zirkoniumdioxidschicht sein, die typischerweise in dieser Keramik entstehen, wenn große mechanische Belastungen auftreten – wie es eventuell beim Ablösen im Ultraschallbad der Fall war.

Die Daten in Abb. 6.6 entsprechen den Höheninformationen, die anhand der an den z-Piezoelementen anliegenden Spannung ermittelt wurden; zusätzlich wurde die Topographie mit dem Quadrantendetektor gemessen. Im 3D-Bild der Topographie würde ein Unterschied beider Messmethoden nur in der Skalierung zum Ausdruck kommen. Dagegen ergibt sich eine Abweichung beider Methoden bei der Bestimmung der exakten Stufenhöhe, was ein Vergleich in Abb. 6.7 verdeutlicht. Bei diesem Vergleich wurde eine Scanlinie aus beiden Datensätzen, die simultan gemessen wurden, ausgewählt und als Rohdaten, d.h. als Integerzahl für jeden Messpunkt, abgebildet. Um die Stufenhöhe möglichst genau zu bestimmen, sind beide Scanlinien mit einer Stufenfunktion angefügt worden. Diese Stufenfunktion setzt sich aus zwei linearen Kurvenbereichen – für die beiden Plateaubereiche der Linie – sowie aus einem mittleren Bereich zusammen, in dem der Fit für 7 Punkte genau die Messwerte annimmt und somit im Anpassungsprozess ausgeschlossen ist. Die Lage der Stufe muss jedoch im Fit von außen vorgegeben werden. Die Stufenhöhe kann unmittelbar aus den beiden linearen Bereichen einer Linie zunächst als Integerzahl ermittelt und mit den im letzten Abschnitt genannten Kalibrierungsfaktoren in Längeneinheiten umgerechnet werden.

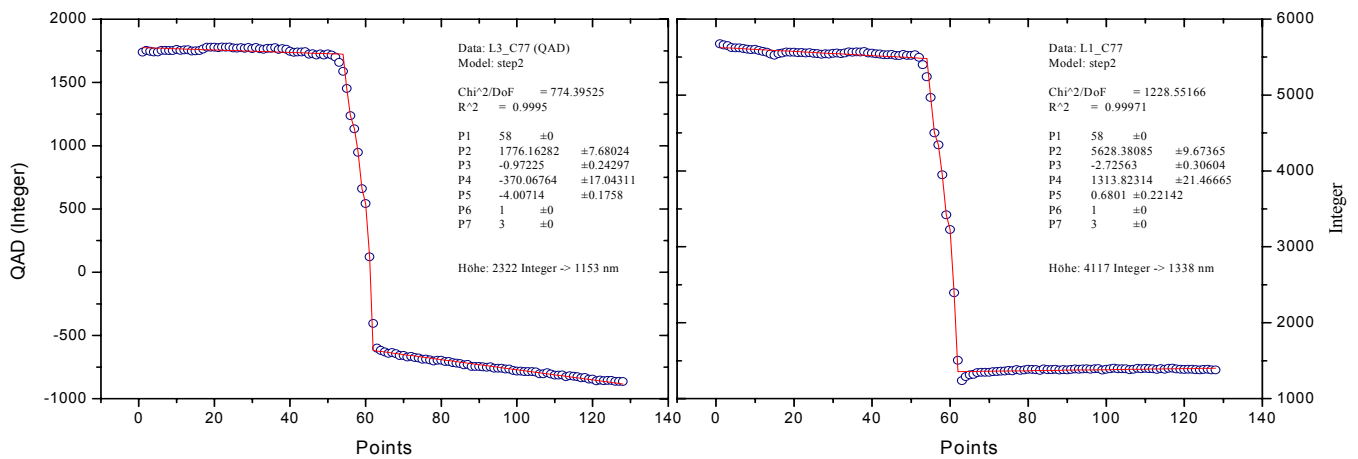


Abb. 6.7 Beide Graphiken sind Querschnitte durch die Stufenkante aus Abb. 6.6, wobei die linke auf den Daten des Quadrantendetektors beruht und die rechte auf der Spannung, die an den z-Piezoelement anliegt. Die Resultate der Fits sind jeweils angegeben.

Das Ergebnis für die Stufenhöhe errechnet sich aus der Spannung der z-Piezoelemente zu 1338nm und aus den Daten des Quadrantendetektors zu 1153nm. Wie im letztem Abschnitt 6.1 dargelegt wurde, beinhaltet der erste Wert einen größeren Fehler, da die Auslenkung der z-Piezoelemente nicht exakt linear mit der angelegten Spannung zunimmt. Die Linearität zwischen Messsignal und Auslenkung ist beim Quadrantendetektor dagegen sehr gut gegeben, so dass mit dieser Methode eine genaue Höhenbestimmung möglich ist. Dieses bestätigt sich ebenfalls in einem Messvergleich, bei dem die Höhe derselben Stufenkante mit anderen Methoden von der Arbeitsgruppe von Herrn Prof. Mergel [103] ausgemessen wurde. Zum einen ergab die Bestimmung der Stufenhöhe mit einem Alfa-Stepper, der mechanisch ein sehr genaues Höhenprofil einer Probe erstellt, 1157nm. Weiterhin wurde die Schichthöhe mit zwei unterschiedlichen Variationen optisch ausgemessen. Das eine Verfahren basiert auf einem Fit, bei dem die Winkelabhängigkeit der Transmission und der Reflexion der Schicht auf dem Glassubstrat angepasst wird. Beim dem anderen Verfahren wird aus der Anpassung der dielektrischen Funktion die Schichtdicke gewonnen. Die Resultate dieser Methoden ergeben 1149nm beziehungsweise 1164nm und ähneln den Werten des Alfa-Steppers und des Quadrantendetektors sehr. Diese Werte bilden somit eine glaubwürdige und exakte Stufenhöhe – und unterstreichen die Messgenauigkeit des Quadrantendetektors.

### 6.3 Untersuchungen von Ablations-Kratern

Mit ultrakurzen Laserpulsen können auf Oberflächen Krater mit sehr definierter und reproduzierbarer Struktur erzeugt werden. Diese Struktur geht aus der klaren Ablationsschwelle der Laserintensität hervor, die eine Grenze zwischen der im Wesentlichen topographisch unveränderten Oberfläche und des Entstehens von Ablations-Kratern bildet. Femtosekunden-zeitaufgelöste optische Messungen [104] haben außerdem gezeigt, dass ein einheitlicher materialunabhängiger Mechanismus bei der Ablation existiert, der durch eine klare optische Ablationsfront gekennzeichnet ist, auf die eine optisch transparente Wolke folgt. Trotz dieser Einblicke in den Ablationsprozess ist der physikalische Hintergrund dieses Vorgangs noch ungeklärt und um dieser Frage einen Schritt näher zu kommen, wurden in Zusammenarbeit mit der Arbeitsgruppe von Prof. von der Linde [105] Ablations-Krater mit einem Kraftmikroskop (AFM) und mit dem Scherkraftmikroskop bezüglich der Topographie untersucht. Die so gewonnenen Ergebnisse wurden mit weiteren Messungen eines DICMs (differential interference contrast microscopy) und eines SEMs (scanning electron microscopy) verglichen und in Beziehung gesetzt.

Ein mit dem Scherkraftmikroskop bei maximalem Scanbereich aufgenommener Ablations-Krater auf GaAs (100) ist in Abb. 6.8 dargestellt. Der Krater wurde mit einem Femtosekunden-Laserpuls eines Ti:Sa-Lasers erzeugt, der eine Wellenlänge von 800nm besitzt. Dabei trifft der Laserpuls an Luft unter einem Winkel von ca. 45° auf die Oberfläche eines sauberen GaAs(100)-Wafers, auf die der Laserpuls mit einer Linse ( $f = 50\text{cm}$ ) fokussiert wurde. Die Intensität des Laserpulses entsprach dem 1.4 fachen der Ablationsschwelle  $F_{abl} = 0.21\text{J}/\text{cm}^2$  und nimmt mit einem Gauß-Profil zum Rand hin ab. Der Krater besitzt, verursacht durch den schrägen Einfall des Laserpulses, eine elliptische Gestalt, mit einem Ausmaß von ca.  $70\mu\text{m} \cdot 100\mu\text{m}$ . Ein Vergleich dieser Größe mit dem Intensitätsprofil des Lasers [105] zeigt, dass der Kraterrand innerhalb einer Genauigkeit von  $\Delta F < 1\% \cdot F_{abl}$  mit der lokalen Intensität korrespondiert. Damit sind die sehr geringen Variationen in der Größe unterschiedlicher Krater verknüpft, die bei identischen Bedingungen hergestellt wurden.



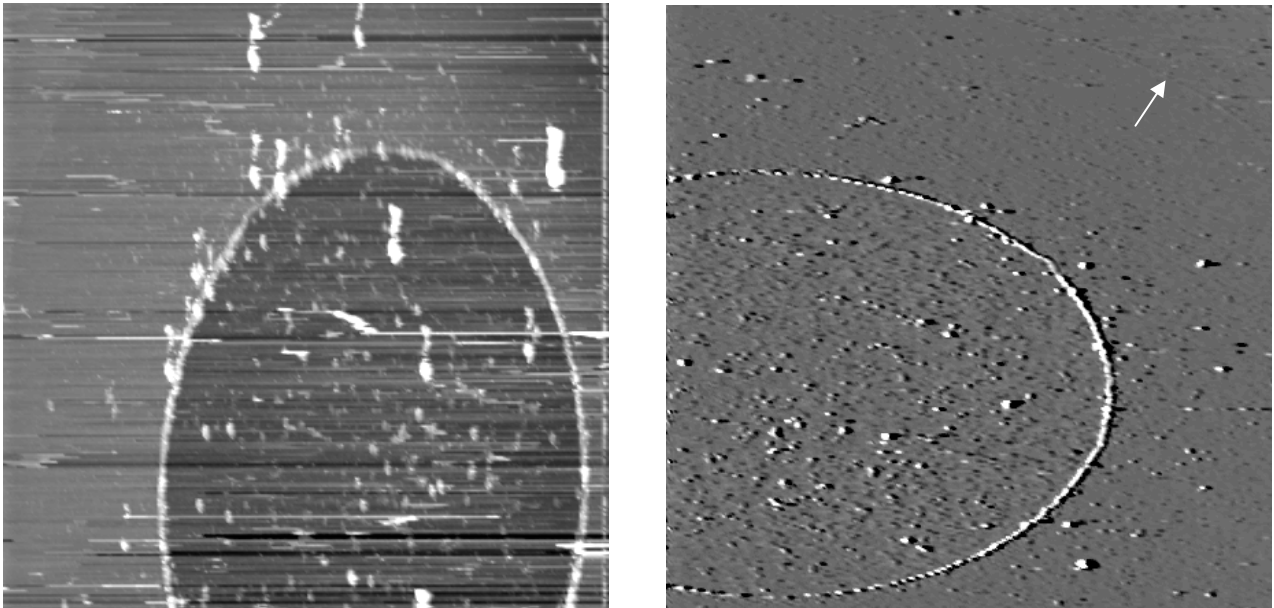


Abb. 6.8 Hier ist auf zwei unterschiedlichen Bildern derselbe Krater zu sehen. Im linken Bild ist der Krater als TopView dargestellt, d.h. hohe Bereiche sind hell und niedrigere Bereiche sind dunkel eingefärbt. Das rechte Bild ist vor dem Scan um 90° gedreht worden. Außerdem ist in dieser Darstellung der Illumination-Mode verwendet worden, um kleine Änderungen in der Topographie zum Ausdruck zu bringen. Der weiße Pfeil auf diesem Bild markiert den Außenring, der schwach erkennbar ist. Beide Bilder haben einen Scannbereich von  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ .

Signifikant für diese Krater ist ein innerer Bereich, in dem das Material auf eine nahezu konstante Tiefe entfernt ist. Die Tiefe dieses inneren Bereiches beträgt ca. 50nm, wie das Linienprofil aus Abb. 6.9 (rechts) aufzeigt. Ferner demonstriert das Linienprofil den Charakter des Kraterrandes. Dieser grenzt den Innenbereich des Kraters vom Außenbereich ab und besitzt eine Höhe von bis zu 150nm. Der Kraterrand umgibt den gesamten Krater beinahe homogen, wenngleich die Höhe auf einer kleinen Skala variieren kann – jedoch im Mittel konstant ist. Das Bestimmen der Breite des Kraterrandes ist anhand des Linienprofils nicht möglich, da die Struktur der SNOM-Spitze das Ergebnis im Bereich steiler topographischer Flanken verfälschen kann. Ist der Steigungswinkel der untersuchten Probenstruktur größer als die von der Geometrie der Spitze vorgegebene Flanke, so entspricht die gemessene Topographie an dieser Stelle der Flankensteigung der Spitze und nicht der tatsächlichen Probenstruktur. Messungen mit dem Kraftmikroskop weisen eine Breite des Kraterrandes von maximal ca. 100nm auf. Die Höhe des Kraterrandes beträgt daher das 1.5 fache der Randbreite. In der hier gezeigten Graphik des Linienprofils sei in diesem Zusammenhang auf die unterschiedlichen Skalierungen der  $x$ - und  $z$ -Achse hingewiesen.

Auch außerhalb des Kraters, wo kein Materialabtrag erfolgt ist, tritt eine Veränderung des GaAs ein, was durch eine veränderte Reflektivität in SEM-Aufnahmen ersichtlich ist [105]; wahrscheinlich hat sich dort amorphes GaAs gebildet. In der Topographie ist dieser Bereich

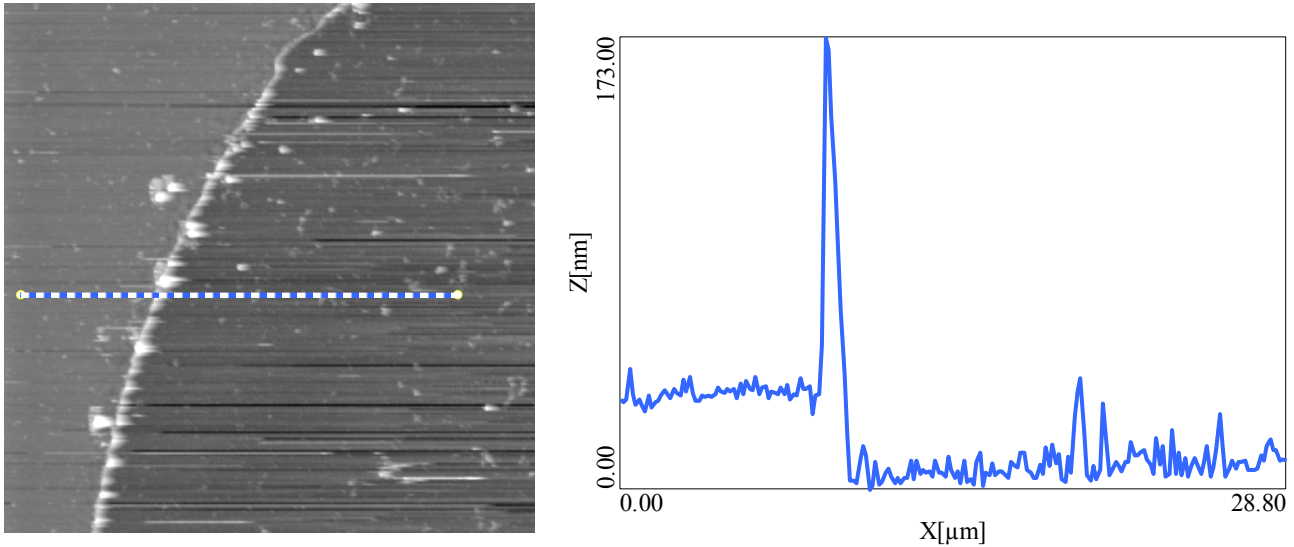


Abb. 6.9 Das linke Bild zeigt einen Ausschnitt des Kraterrandes in einem Scanbereich von  $35\mu\text{m} \times 35\mu\text{m}$ ; dabei liegt die rechte und dunklere Hälfte des Ausschnittes im Innenbereich des Kraters. Das rechte Diagramm stellt einen Querschnitt entlang des im linken Bild eingezeichneten Strichs durch das Höhenprofil des Kraters dar.

durch einen Außenring abgegrenzt, der in Abb. 6.8 (rechts) schwach erkennbar und daher mit einem weißen Pfeil gekennzeichnet ist. Dieser Außenring besitzt nicht zusammenhängende Erhebungen von 10nm bis 20nm Höhe, wie Messungen mit dem Kraftmikroskop gezeigt haben. Der Abstand des Außenrings vom Kraterrand variiert in Abb. 6.8 mit der konkreten Stelle; er beträgt etwa  $40\mu\text{m}$ .

Das rechte Bild aus Abb. 6.8 präsentiert neben dem Kraterrand noch viele weitere Erhöhungen, die statistisch verteilt sind und bis zu ca.  $20\mu\text{m}$  außerhalb des Kraters reichen. Es ist zu vermuten, dass dieses Material von der Laserablation stammt und nach dem Beschuss durch den Laserpuls wieder auf die Oberfläche zurückgekehrt ist. Diese Annahme erklärt die schlechte Qualität der mit dem Scherkraftmikroskop aufgenommenen Bilder, denn Sprünge innerhalb einer Scanlinie weisen auf relativ loses Material auf der Oberfläche hin, wodurch die Spitze im Scherkraftmikroskop immer wieder verändert wird.

Wenn der Ablations-Krater nach dem ersten Beschuss einem zweiten identischen Laserpuls ausgesetzt wird, so entsteht ein etwas größerer Krater (Abb. 6.10), der zwei Kraterränder mit den typischen Erhöhungen aufweist. Der innere dieser Ränder schließt einen Krater ein, der dasselbe Ausmaß von  $70\mu\text{m} \cdot 100\mu\text{m}$  wie ein einfach beschossener Krater besitzt, während der Durchmesser des äußeren Kraterrands um ca. 10% vergrößert ist. Aus diesem Grund kann der innere Krater dem ersten Laserpuls und der äußere Kraterrand dem zweiten Laserpuls zugeordnet werden. Ebenfalls die Höhenstruktur dieser Krater lässt vermuten, dass die zweite

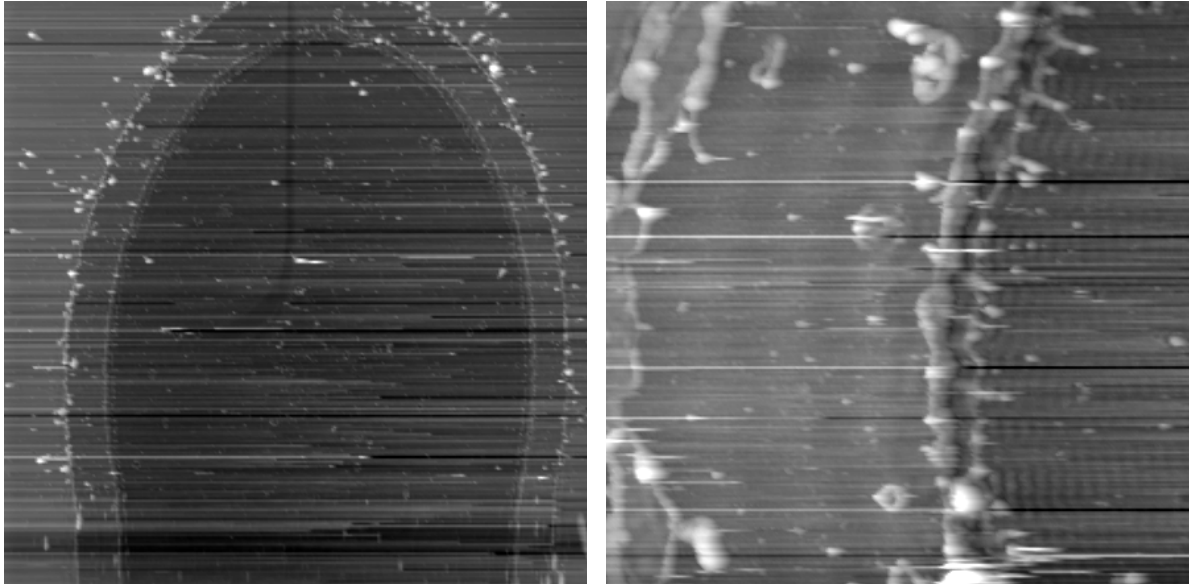
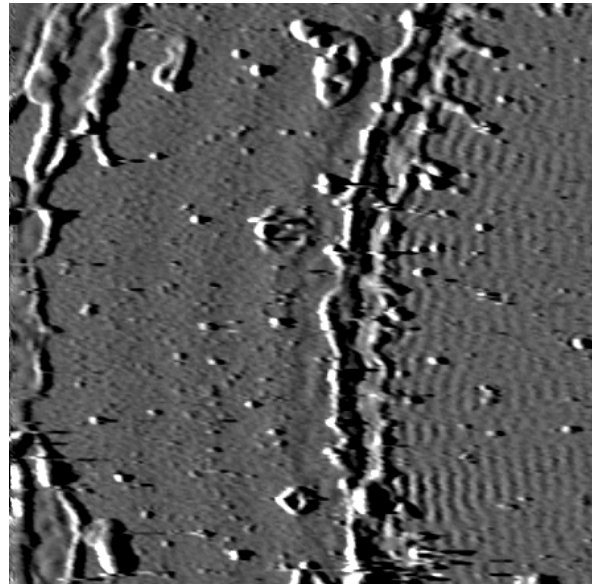


Abb. 6.10 Oben links ist ein zweifach beschossener Krater zu sehen ( $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ ). Auf der rechten Seite ist ein Ausschnitt ( $18.4\mu\text{m} \times 18.4\mu\text{m}$ ) der Kraterränder abgebildet, oben als TopView und unten als Illumination-Mode.

Ablation weitgehend unabhängig von der Struktur des ersten Kraters erfolgt. Nur die Veränderung des GaAs von kristallinem in amorphes durch den ersten Beschuss scheint die Ablationsschwelle im zweiten Beschuss etwas zu senken, weshalb sich das Ausmaß des zweiten Kraters erhöht.

Ein kleiner Ausschnitt beider Kraterränder



weist in Abb. 6.10 (rechts) dennoch einen Unterschied auf: Der innere Kraterand besitzt im Gegensatz zum äußeren eine Doppelstruktur. Außerdem sind innerhalb des inneren Kraterandes Wellen in der Topographie zu erkennen, die durch Interferenzen des Laserlichtes mit Reflexionen verursacht werden. Dieser Effekt kann aber keine Erklärung für die Wellen in der Topographie sein, die zwischen den beiden Kraterädern zu beobachten sind und die einen Abstand von ca.  $2,6\mu\text{m}$  zueinander besitzen. Ähnliche Wellen in der Topographie, wenngleich mit einem etwas geringeren Abstand, sind bei einfach beschossenen Kratern unmittelbar außerhalb des Kraterandes in Messungen mit dem Kraftmikroskop beobachtet worden. Eine genaue Erklärung für diese Erscheinung gibt es zurzeit nicht.

Auf Si (100) erzeugen ultrakurze Laserpulse nach einmaligem Beschuss ähnliche Krater. Sie zeichnen sich ebenfalls durch einen erhöhten Kraterand sowie durch einen schwach

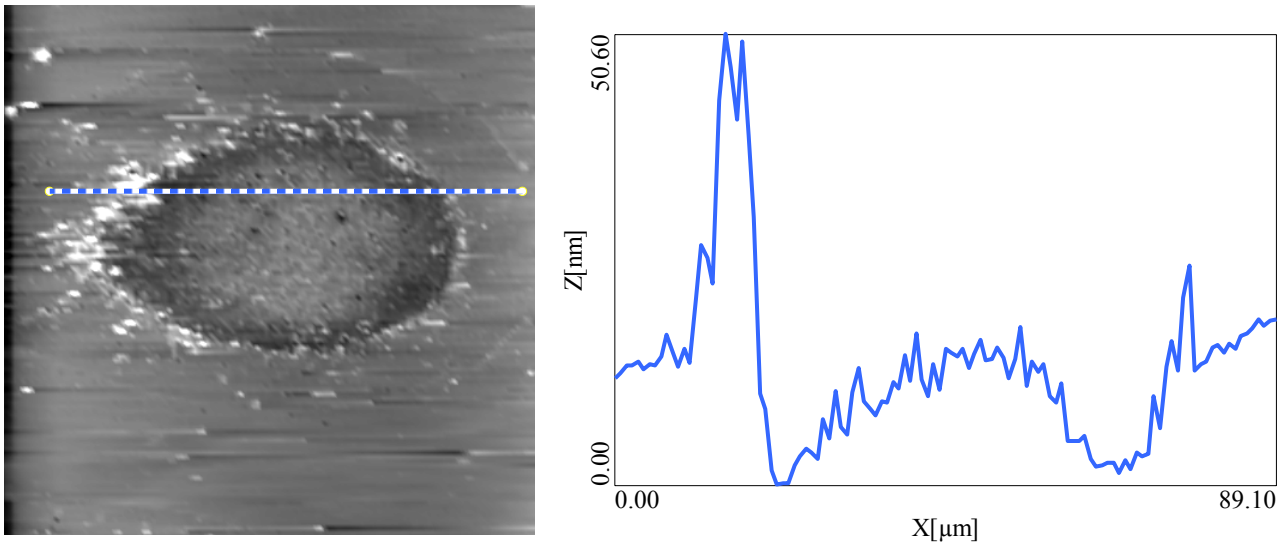


Abb. 6.11 Im linken Bild ist ein Ablations-Krater auf einer Si(100)-Oberfläche dargestellt. In der rechten Graphik ist die Höhenstruktur dieses Kraters als Linienprofil gezeigt. Der Scanbereich beträgt  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ .

erkennbaren Außenring (siehe Abb. 6.11) aus. Trotzdem kennzeichnen und unterscheiden einige Merkmale diese Krater von denen auf GaAs. So bildet der Kraterrand nicht eine einheitliche Kraterwand, sondern ist regelmäßig unterbrochen und variiert stark in der Höhe. Ferner ist der Krater nicht so extrem ausgeprägt, d.h. seine laterale Ausdehnung, seine Kratertiefe sowie die Höhe der Kraterwände sind kleiner.

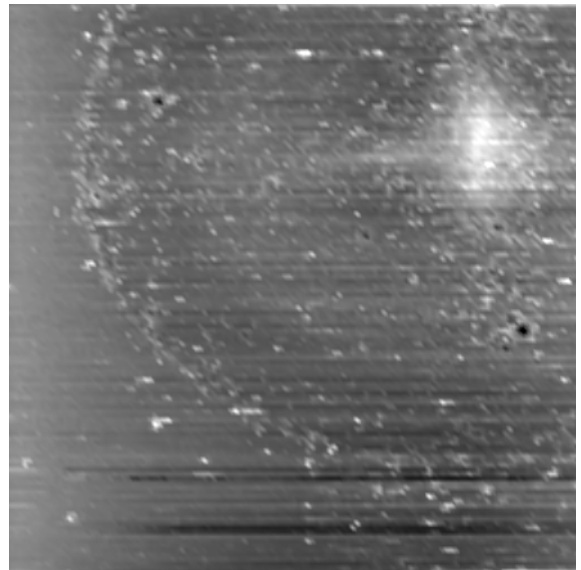


Abb. 6.12 Die Ausmaße dieses Kraters (Scanb.:  $100\mu\text{m} \times 100\mu\text{m}$ ) sind verglichen mit dem Krater aus Abb. 6.11 wesentlich größer. Dies resultiert aus der wesentlich größeren Laserintensität des verwendeten Laserpulses. Die Kratermitte im rechten oberen Bildteil weist eine Erhöhung auf.

Als eine weitere Besonderheit ergibt sich im Inneren des Kraters eine Erhöhung zur Mitte hin. Wie das Linienprofil aus Abb. 6.11 zeigt, formt das Kraterinnere einen Hügel, der in der Mitte beinahe die Ausgangshöhe annimmt. Dieses Verhalten

verstärkt sich, wenn die Laserintensität erhöht wird. In diesem Fall entsteht ein Hügel im Kratermittelpunkt, dem beispielsweise in Abb. 6.12 eine Erhöhung von ca. 50nm zukommt. In Aufnahmen mit einem SEM [105] verhält sich dieser Bereich abweichend von der kristallinen und der amorphen Struktur des Siliziums, die außerhalb des Außenrings beziehungsweise

zwischen Kraterrand und Außenring vorkommt, indem dieser Bereich stärker reflektiert und aufgeraut erscheint. Wahrscheinlich zeichnet sich dieser Bereich durch eine verringerte Dichte und eine poröse Struktur aus.

Diese Untersuchungen der mikroskopischen Struktur der Ablations-Krater auf GaAs und Si können sicherlich nicht die Frage nach dem Ablationsmechanismus beantworten. Dennoch legen sie Gemeinsamkeiten der Laserablation unterschiedlicher Materialien, wie das Ausbilden einer Kraterwand, als auch Unterschiede dar. Überdies bestätigen die relativ scharfen Kraterränder den Gedanken der Ablationsschwelle. Weitere Messungen auf diesem Gebiet sind sicherlich notwendig. Von Interesse wäre beispielsweise zu untersuchen, wie Strukturen unterschiedlicher Größe, die sich von vornherein auf der Oberfläche befinden, sich auf die Ablation auswirken. In diesem Zusammenhang könnte beispielsweise ein halb abgeschatteter Laserpuls und die mikroskopische Struktur des resultierenden Kraters Aufschluss über das Entstehen einer Kraterwand geben.

## 6.4 Messung des Auflösungsvermögens und des Apertur-Durchmessers

Um das optische Nahfeldmikroskop quantitativ bezüglich der Auflösung zu überprüfen sowie die Abbildungseigenschaften zu verifizieren, wurden Messungen mit zwei unterschiedlichen Testproben durchgeführt, die in diesem Abschnitt vorgestellt und diskutiert werden.

Eine Standard-Testprobe für ein optisches Nahfeldmikroskop ist die so genannte *Fischer-Probe* [106,107]. Diese bezeichnet ein zweidimensionales Nano-Gitter, welches sich auf einer Oberfläche eines transparenten Substrates befindet. Ausgangspunkt bei der Herstellung dieser Probe stellen Latexkugeln mit einer Größe bis unter 100nm dar. Eine Monolage dieser Latexkugeln auf einer Oberfläche bildet eine geordnete Aufdampfmaske, indem die Monolage der Kugeln die hexagonal dichteste Kugelpackung als Struktur aufweist. In diesem Fall erzeugt der Querschnitt der Kugeln einen Aufdampfschatten, so dass entsprechend der Zwischenräume benachbarter Kugeln beim Aufdampfen ein regelmäßiges Muster auf der Oberfläche entsteht. Dieses setzt sich aus identischen dreieckigen Erhöhungen zusammen, die im Idealfall nicht miteinander verbunden sind und ebenfalls eine hexagonale Struktur besitzt. Eine Modifikation dieses Musters ergibt sich, wenn nicht senkrecht zur Oberfläche sondern unter einem bestimmten Winkel aufgedampft wird. Als Folge entstehen unterschiedlich große und eventuell zusammenhängende Dreiecke, die sich in Abhängigkeit von der Aufdampfrichtung regelmäßig wiederholen. Damit dieses Aufdampfmuster mit einem SNOM untersucht werden kann, müssen im Anschluss an das Aufdampfen die Latexkugeln wieder von der Oberfläche entfernt werden, ohne dass das Aufdampfmuster Schaden nimmt. Dies lässt sich realisieren, indem die Latexkugeln in einem Ultraschallbad mit einer organischen Lösung (z.B.  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) von der Oberfläche gelöst werden. Alternativ kann bei einigen Substratoberflächen die Aufdampfmaske mit Wasser geflutet und auf diese Weise entfernt werden.

Vorraussetzung bei der Herstellung dieser Testprobe ist das Anfertigen einer hexagonalen dichtgepackten Monolage der Latexkugeln auf einer Oberfläche. Dazu werden Latexkugeln gleichen Durchmessers in Wasser gelöst und eine geringe Menge dieser Lösung auf die Substratoberfläche aufgebracht. Die Oberflächen der Latexkugeln sind chemisch modifiziert, so dass deren Oberflächen im Wasser je nach Modifizierung entweder positiv oder negativ



geladen sind; infolgedessen verteilen sich die Latexkugeln in der Lösung. Damit sich beim Trocknen der Lösung die gewünschte Struktur der Latexkugeln ergibt, ist entscheidend, dass die hydrophile Oberfläche des Substrates die gleiche Ladung wie die Latexkugeln aufweist. Ist dies gegeben, dann entsteht in einigen Bereichen auf der Oberfläche die hexagonale Struktur der Latexkugeln, anderenfalls verteilen sich die Latexkugeln statistisch auf der Oberfläche.

Aufbauend auf dieser Testprobe existiert ferner eine fast topographiefreie Probe [108], die innerhalb dreier weiterer Schritte realisiert werden kann: Im Anschluss an das Entfernen der Latexkugeln von der Oberfläche wird als weiterer Schritt eine ca. 800nm dicke PMMA-Schicht mittels *Spin-Coating* auf die Oberfläche aufgebracht. Die PMMA-Schicht wird im folgenden Schritt zusammen mit dem aufgedampften Muster von der Oberfläche gelöst, indem beide Materialien auf einer sauberen Wasseroberfläche geflutet werden. Abschließend wird diese Schicht mit der ursprünglichen Unterseite nach oben auf ein sauberes Glassubstrat

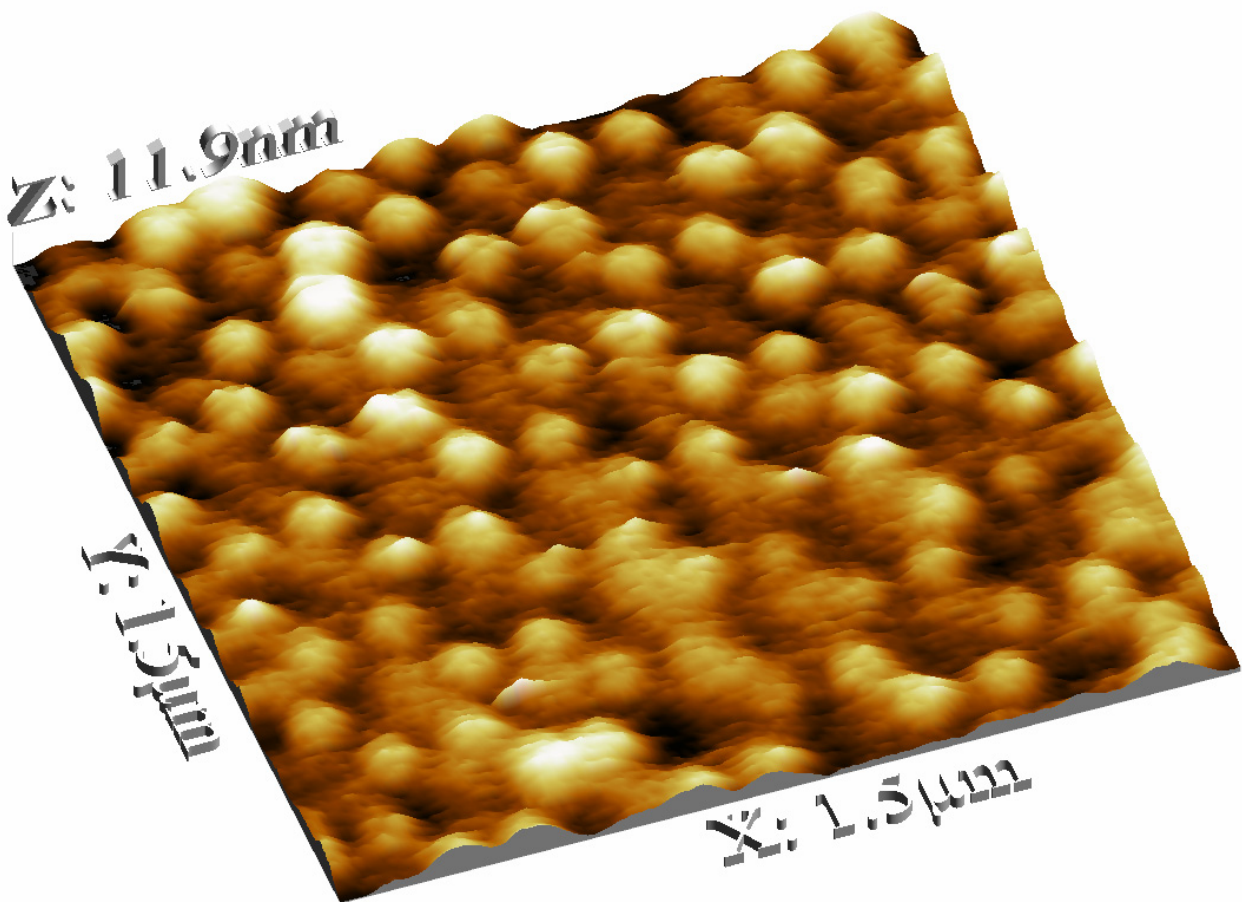


Abb. 6.13 Dies ist ein dreidimensionales Abbild der Topographie der untersuchten Fischer-Probe. Die Erhöhungen sind aufgedampfte Aluminiumbereiche, die mittels einer hexagonalen Aufdampfmaske auf dem Glassubstrat erzeugt wurden.

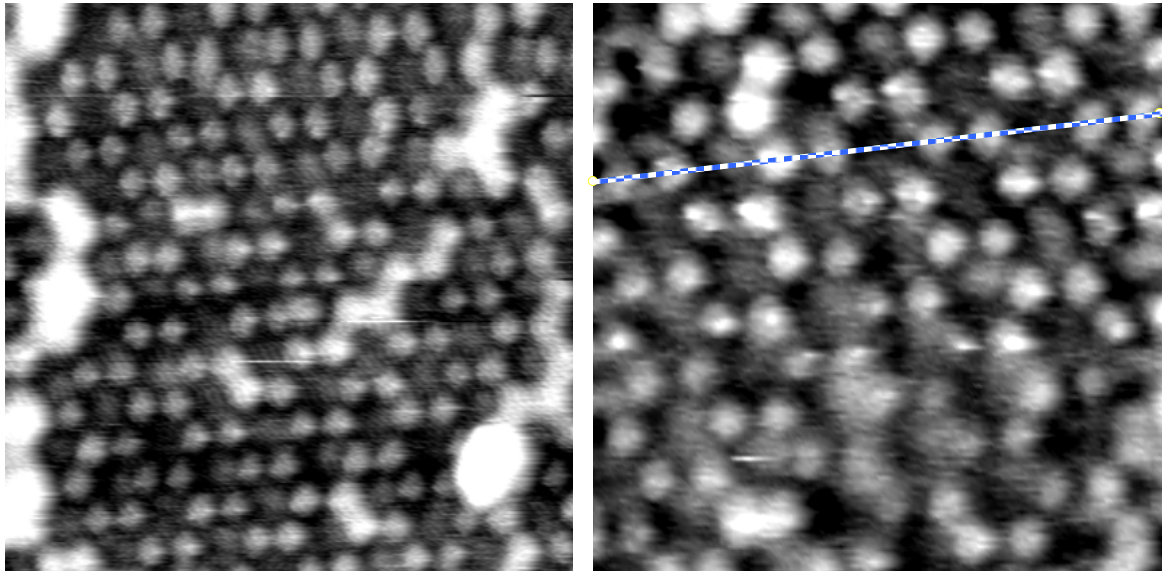
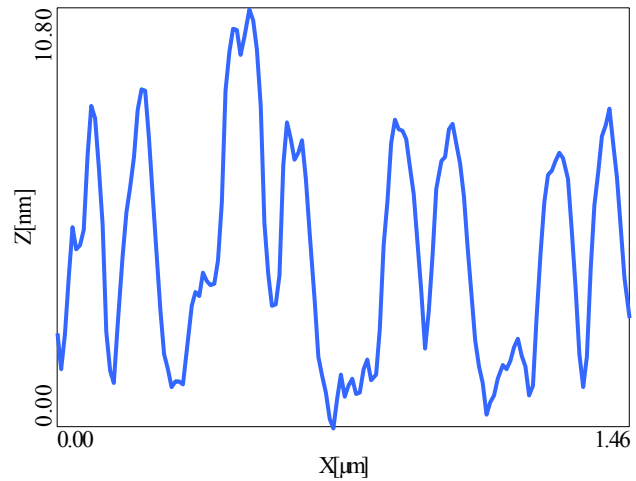


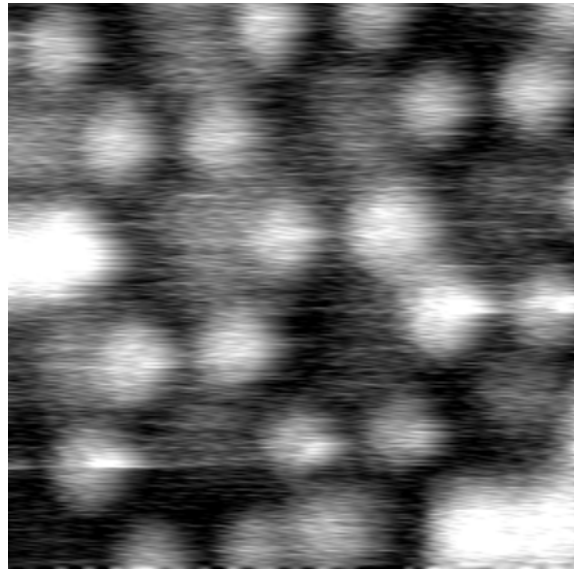
Abb. 6.14 Auf der rechten Seite sind Bilder der Topographie gezeigt. Dabei nimmt der Scannbereich auf der Fischer-Probe von oben nach unten von  $2.2\mu\text{m} \times 2.2\mu\text{m}$  über  $1.5\mu\text{m} \times 1.5\mu\text{m}$  bis auf  $730\text{nm} \times 730\text{nm}$  ab. Auf allen Bildern sind die ursprünglichen Positionen der Latexkugeln durch die sechs umgebenden Aluminiumerhöhungen erkennbar. Das Linienprofil beruht auf den Daten des rechten mittleren Bildes und ergibt eine Höhe von ca.  $7\text{nm}$  für die Aluminiumstrukturen.



gebracht. Auf diese Weise entsteht eine weitgehend ebene Probe, die als Oberfläche ein hexagonales Gitter des Aufdampfmaterials eingebettet in PMMA besitzt und entsprechend des Aufdampfmaterials einen optischen Kontrast aufweist. Diese Art einer Testprobe ist dann sinnvoll, wenn Topographieartefakte ausgeschlossen werden sollen, die bei einer Fischer-Probe eventuell auftreten können.

Die hier vorgestellte und untersuchte

Testprobe basiert auf einer konventionellen Fischer-Probe; sie weist somit optische Kontraste als auch Variationen in der Topographie auf. Als Aufdampfmaterial wurde hier Aluminium verwendet, das sich als Erhöhung auf der Oberfläche des Glassubstrates befindet. Bei der





Herstellung [109] der Testprobe wurden Latexkugeln mit einem Durchmesser von 220nm als Maske verwendet.

Abb. 6.13 zeigt ein dreidimensionales Abbild der Topographie; weitere Bilder der Topographie sind in Abb. 6.14 als TopView mit Scanbereichen von  $2.2\mu\text{m} \cdot 2.2\mu\text{m}$ ,  $1.5\mu\text{m} \cdot 1.5\mu\text{m}$  bzw.  $730\text{nm} \cdot 730\text{nm}$  dargestellt. Die hexagonale Struktur des aufgedampften Aluminiums ist allen Abbildungen zu entnehmen, wenngleich die dreieckigen Formen der Aluminiumstrukturen, die den Kugelzwischenräumen entsprechen, nicht zu erkennen sind. Ferner gibt es Bereiche bei denen die Aluminiumstrukturen mit ihren nächsten Nachbarn verbunden sind, was darauf schließen lässt, dass während des Aufdampfens die Aufdampfmaske keine einwandfreie hexagonale Struktur aufwies. Dieser Fehler in der Struktur setzt sich verstärkt in einer Richtung fort, weshalb sich vorwiegend Zickzacklinien aus zusammenhängenden Aluminiumbereichen bilden (vergl. Abb. 6.15 und Abb. 6.16). Die unverbundenen Aluminiumstrukturen weisen eine laterale Größe von ca. 75nm auf, die notwendigerweise wesentlich kleiner als die verwendeten Latexkugeln (220nm) sind. Das Linienprofil aus Abb. 6.14 zeigt die Höhenverhältnisse dieser Strukturen und lässt eine Schichtdicke des Aluminiums von ca. 7nm entnehmen. Somit weisen die unverbundenen Aluminiumstrukturen eine Größe in der  $x$ - $y$ -Ebene von ca. 75nm und in ihrer Höhe von ca. 7nm auf.

Die Topographieaufnahmen dieser Aluminiumstrukturen setzten einen Setpoint der Regelungselektronik voraus, der einer relativ großen Dämpfung des Scherkraftsignals entsprach. Nur in diesem Fall war eine Abbildung der Strukturen möglich. Aus diesem Zusammenhang kann gedeutet werden, dass sich ein Wasserfilm auf der Oberfläche der Testprobe befand, der an sich eine Dämpfung verursachte (Kapitel 5). Jedoch nur wenn eine zusätzliche Kräfte von der Oberfläche ausgeht, ist eine Abbildung dieser möglich, weshalb der Setpoint entsprechend gewählt werden musste.

Um die Aluminiumstrukturen ebenfalls optisch auflösen zu können, wird vorausgesetzt, dass die SNOM-Spitze sich während des Scans direkt oberhalb der Oberfläche befindet und nicht eventuell durch den Wasserfilm auf eine verhältnismäßig große Distanz gehalten wird. Diese Bedingung ist grundsätzlich erfüllt, wenn die Topographie der Aluminiumstrukturen abgebildet werden kann.

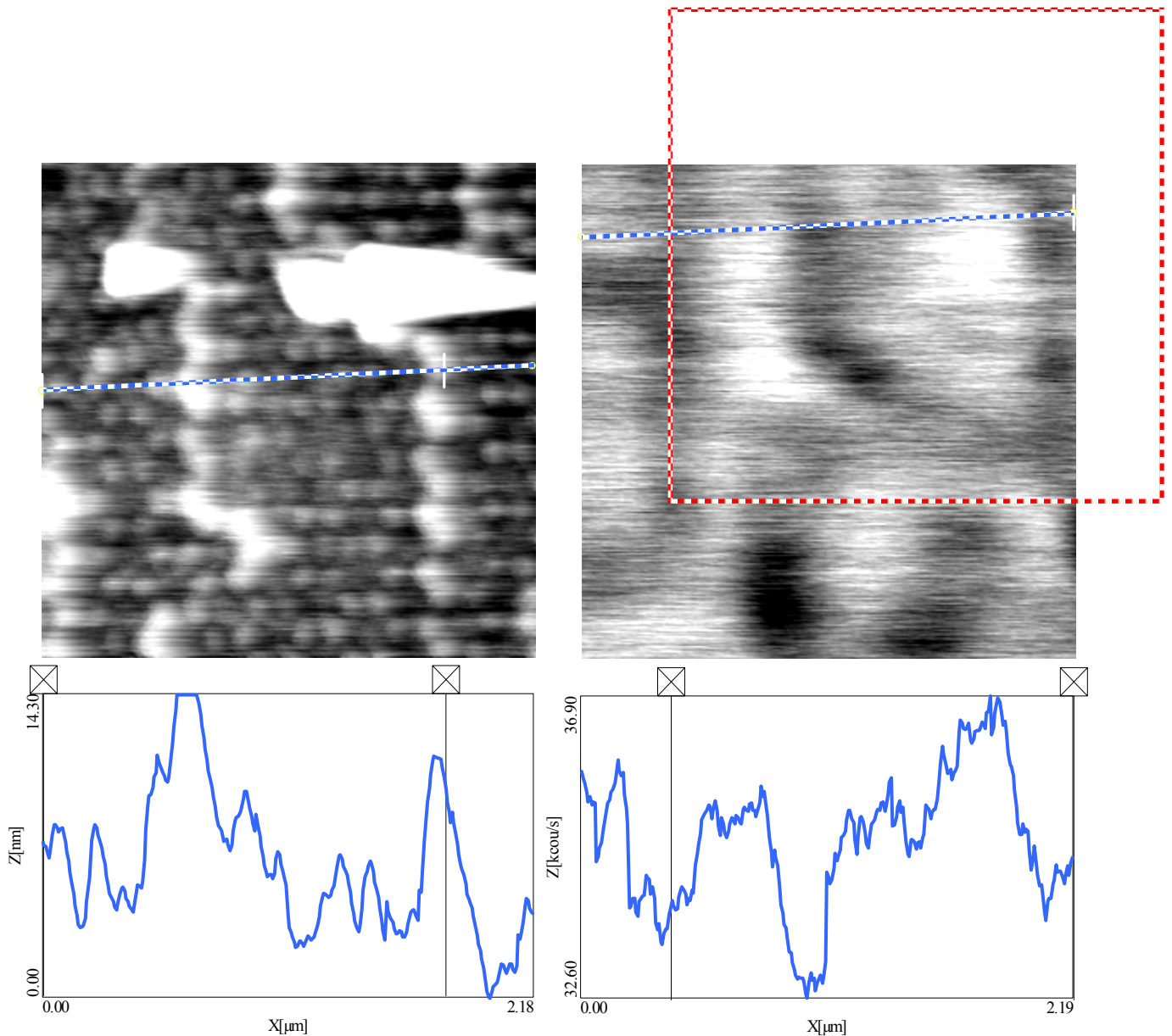
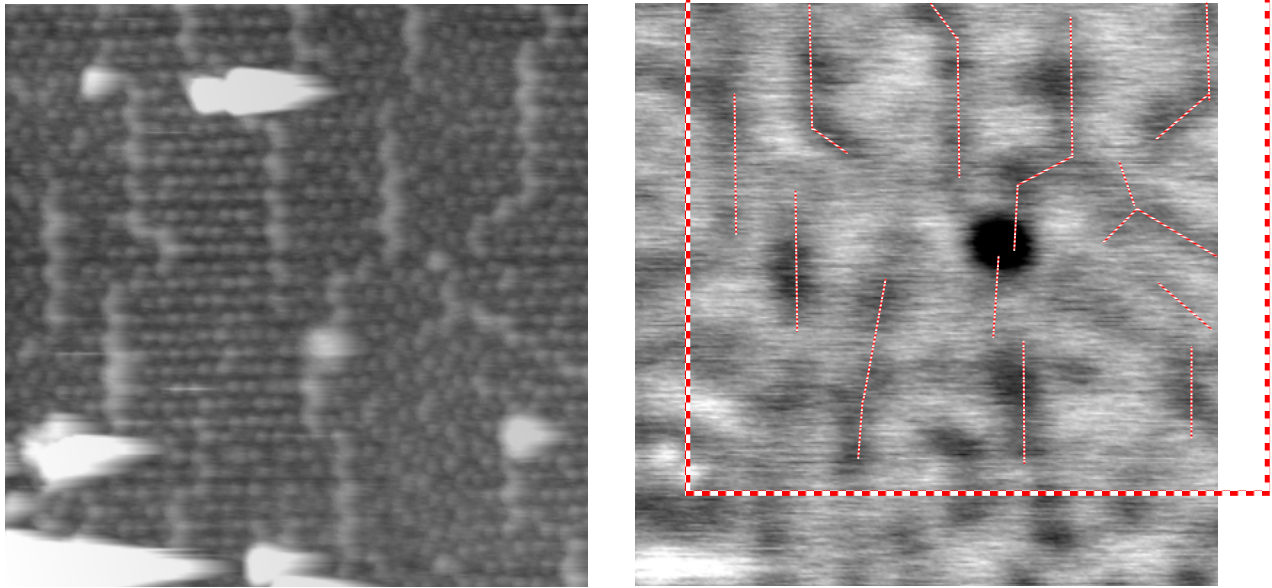


Abb. 6.15 Hier ist die Topographie (links) und das Transmissionsverhalten (rechts) eines  $2.2\mu\text{m} \times 2.2\mu\text{m}$  großen Bereiches der Fischer-Sonde gezeigt. Die beiden Datensätze wurden gleichzeitig aufgenommen; trotzdem ist eine Verschiebung der Daten zueinander vorhanden, die durch das Quadrat im optischen Bild markiert ist. Die Ursache für diese Verschiebung liegt in der konkreten Geometrie der Spitze begründet. Jeweils unter den entsprechenden Bildern ist ein Linienprofil dargestellt, aus denen der Höhenverlauf beziehungsweise der optische Kontrast folgt.

Die Abb. 6.15 und die Abb. 6.16 zeigen gleichzeitig aufgenommene Bilder der Topographie (links) und der Transmission (rechts) des Laserlichtes (488nm). In der Transmission verkörpern die dunklen Bereiche eine Abschwächung des gemessenen Lichtes. Die nicht-zusammenhängenden Aluminiumstrukturen können von dem optischen Bild nicht aufgelöst werden. Bei den zusammenhängenden Aluminiumstrukturen ist jedoch ein Zusammenhang zwischen der Topographie und dem optischen Bild erkennbar. Diese Beziehung ist in Abb. 6.16 dargestellt, indem die gemessenen zusammenhängenden Aluminiumstrukturen der



*Abb. 6.16 Mit diesen Bildern ( $4,4\mu\text{m} \cdot 4,4\mu\text{m}$ ) wird die Korrelation zwischen Topographie (links) und Transmission (rechts) verdeutlicht. Dazu wurden die zusammenhängenden Aluminiumstrukturen aus der Topographie mit Hilfe von Linien in das optische Bild projiziert – unter Berücksichtigung der relativen Verschiebung der Bilder zueinander. Auf diese Weise ist der Zusammenhang der zusammenhängenden Aluminiumstrukturen mit der reduzierten Transmission unverkennbar.*

Topographie im optischen Bild als Linien eingezeichnet sind. Dabei ist eindeutig eine Korrelation der zusammenhängenden Aluminiumstrukturen mit einer Reduzierung der Transmission abzuleiten.

Bei diesem Vergleich wird ebenfalls eine laterale Verschiebung zwischen dem optischen Bild und der Topographie deutlich. Diese Verschiebung ist durch eine quadratische Umrandung innerhalb des optischen Bildes eingezeichnet, die die Lage der Topographie im Vergleich zum optischen Bild markiert. Die relative Verschiebung der beiden Bilder beträgt in horizontaler Richtung  $0,4\mu\text{m}$  und in vertikaler Richtung  $0,7\mu\text{m}$  und resultiert aus der Geometrie der SNOM-Spitze. Während für die Topographie diejenige Stelle der SNOM-Spitze, die den kürzesten Abstand zur Oberfläche besitzt, verantwortlich ist, hängt das optische Bild von der Stelle der Apertur ab. Diese beiden Stellen sind daher gerade um die Verschiebung aus den beiden Bildern versetzt. Aus der Existenz dieser Versetzung folgen zwei Konsequenzen: Zum einen kann der Kontrast im optischen Bild kein von der Topographie induzierter Artefakt sein, sondern basiert auf einer echten Abschwächung der Transmission, die durch die aufgetragenen Aluminiumstrukturen verursacht wird. Ebenfalls können andersweitige Artefakte aufgrund der Übereinstimmung zwischen Topographie und optischem Bild

ausgeschlossen werden. Auf der anderen Seite impliziert die laterale Verschiebung, dass die Apertur nicht den kürzesten Abstand zur Oberfläche besitzt. Demzufolge ist die Auflösung schlechter, als wenn die Apertur sich unmittelbar über der Oberfläche befände. Wieviel dieser Abstand beträgt, ist aus den Messungen nicht auszumachen.

Dagegen ist eine Abschätzung des optischen Auflösungsvermögens anhand der beiden Bilder möglich. Da die unverbundenen Aluminiumstrukturen keinen optischen Kontrast aufweisen, ist das Auflösungsvermögen definitiv schlechter als die Größe dieser Strukturen von 75nm. Die verbundenen Aluminiumstrukturen, die eine Breite von ca. 150nm besitzen, zeigen indessen einen erkennbaren optischen Kontrast. Demzufolge könnte das optische Auflösungsvermögen in dieser Größenregion angesiedelt werden. Das optische Bild, und speziell das entsprechende Linienprofil, lassen einen ähnlichen Wert für das Auflösungsvermögen vermuten, indem die Skala, auf der sich das optische Signal signifikant ändert, als Grundlage genommen wird. Diese Abschätzung des Auflösungsvermögens auf 150nm liefert ein Ergebnis, welches mit dem ermittelten Apertur-Durchmesser einer hergestellten SNOM-Spitze von 100nm bis 150nm aus Kapitel 4.4 in Einklang ist. Dass die kleineren Aluminiumstrukturen nicht aufgelöst werden konnten, liegt neben der geringen lateralen Größe auch an der Schichtdicke dieser Strukturen, denn diese weisen mit einer Höhe von ca. 7nm ohnehin einen niedrigeren Kontrast auf als die zusammenhängenden Aluminiumstrukturen, die eine ca. doppelt so hohe Schichtdicke besitzen. Selbst diese höheren Strukturen bewirken einen relativ niedrigen Kontrast im optischen Bild, der einer Abschwächung von 100% auf ca. 85% des Signals entspricht. Bei einer gleichdicken jedoch homogenen Aluminiumschicht würde eine wesentlich stärkere Abschwächung der Lichtintensität auf weit unter 50% erwartet. Dass eine derart starke Abschwächung der Intensität bei den Messungen der Aluminiumstrukturen nicht beobachtet wird, kann im Wesentlichen zwei Gründe besitzen: Eine mögliche Ursache kann die Größe der Apertur sein. Denn wenn die zu untersuchenden Strukturen eine kleinere laterale Ausdehnung besitzen als die Apertur selbst, dann können diese Strukturen nicht den vollen Kontrast erzeugen. Ein weiterer Grund liegt in den optischen Eigenschaften dieser Strukturen. Da deren Ausdehnung kleiner als die Wellenlänge des verwendeten Lichtes ist, sind Streuprozesse die entscheidende Größe und nicht beispielsweise die Eindringtiefe der Wellenlänge in dieser Schicht. Dagegen ist es unwahrscheinlich, dass Plasmaresonanzen [110] oder auch Oberflächenplasmonen [111] einen wesentlichen Beitrag auf das Transmissionsverhalten dieser Strukturen bewirken.

Da eine Fischer-Probe – wie oben gezeigt wurde – nur zwei unterschiedliche Strukturarten mit jeweils einer charakteristischen Größe besitzt, kann das optische Auflösungsvermögen eines SNOMs anhand einer Fischer-Probe nur bezüglich dieser beiden Strukturgrößen analysiert werden. Besitzt jedoch das SNOM bzw. die eingesetzte SNOM-Spitze ein schlechteres Auflösungsvermögen, so kann anhand einer Fischer-Probe keine Aussage über das Auflösungsvermögen getroffen werden. Ebenfalls ist im umgekehrten Fall das Ergebnis einer Fischer-Probe nicht aussagekräftig: Wird beispielsweise eine Fischer-Probe mit verhältnismäßig großen Strukturen verwendet und optisch aufgelöst, so ist eine Abschätzung des Auflösungsvermögens ausschließlich über die Strukturgrößen nicht aufschlussreich, da das Auflösungsvermögen eventuell wesentlich besser sein könnte.

Eine Alternative, um das Auflösungsvermögen eines SNOMs zu bestimmen, bietet eine Probe, die einen hohen und sehr scharfen Kontrast in der Transmission aufweist. Im optischen Bild kann der Übergang zwischen hoher und niedriger Transmission als Faltung von Apertur und Transmissionsverhalten dieser Probe interpretiert werden. Wenn das Transmissionsverhalten der Probe auf einer kleinen Skala – klein im Vergleich zur Apertur – variiert, dann leitet sich aus dem Übergangsbereich im optischen Bild unmittelbar der Apertur-Druchmesser ab, der in Relation zum Auflösungsvermögens des SNOMs steht. Ist diese Voraussetzung gegeben, dann bietet diese Vorgehensweise den großen Vorteil, unabhängig von der Skalierung einer Apertur, Aussagen zum Auflösungsvermögen zu erhalten.

Um diesem Gedanken nachzugehen, wurde eine entsprechende Probe – eine Stufenkante – hergestellt. Dazu wurde auf einem Glassubstrat mit einem Eddingstift eine gerade Linie gezogen, bevor das Glassubstrat mit einer ca. 20nm dicke Aluminiumschicht bedampft wurde. Im Anschluss wurde die Aluminiumschicht nur in dem Bereich der Linie mit Aceton in einem Ultraschallbad entfernt. Auf diese Weise wurde eine Aluminiumstufenkante angefertigt, die einen hohen optischen Kontrast aufweist.

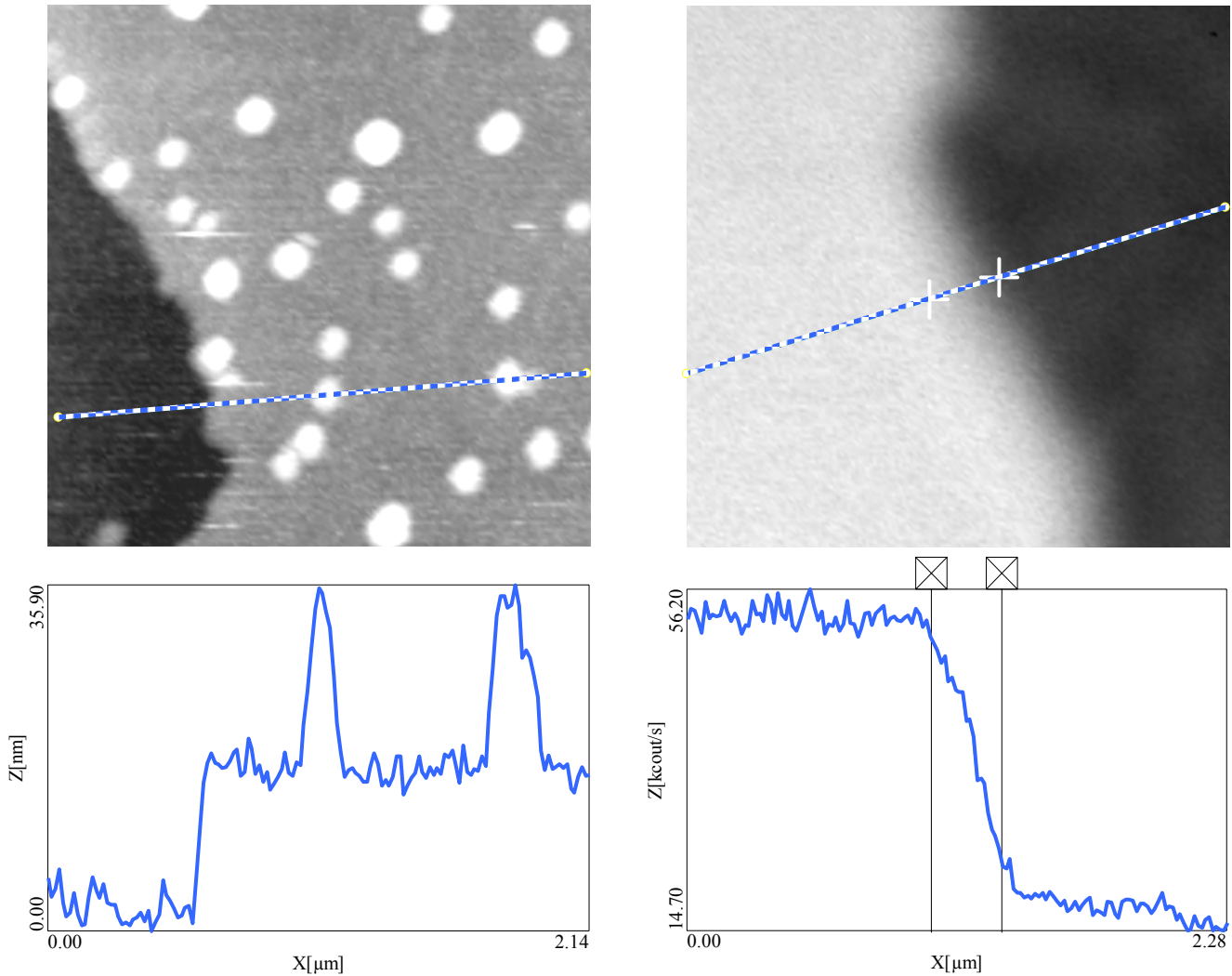


Abb. 6.17 Das linke Bild zeigt die Topographie einer Aluminiumstufenkante, die auf ein Glassubstrat aufgebracht wurde. Die hellen Punkte stammen vermutlich von Aluminiumbereichen, die in einem Ultraschallbad abgelöst wurden. Aus diesem Grund weisen diese Strukturen ähnlich wie die Stufenkante eine Höhe von ca. 16nm auf. Das gleichzeitig aufgenommene Transmissionsverhalten ist im rechten Bild dargestellt. Aus dem zugehörigen Linienprofil ergeben sich der optische Kontrast sowie die Größe des Übergangsbereichs an der Stufenkante.

In Abb. 6.17 ist die Topographie (links) und das Transmissionsverhalten (rechts) dieser Probe dargestellt. Der dunkle niedrige Bereich in der Topographie korrespondiert mit der abgelösten Aluminiumschicht; dagegen entspricht der hellere und somit höhere Bereich die Aluminiumoberfläche. Die Stufenkante der Aluminiumschicht verläuft nicht sehr gerade und folgt vermutlich dem Linienverlauf des Eddingstiftes, der – wie weitere Untersuchungen der Topographie eines Eddingstriches auf einem Glassubstrat gezeigt haben – ebenfalls keinen geraden Rand besitzt. Das Linienprofil der Topographie zeigt eine Schichtdicke des Aluminiums von ca. 16nm. Eine ähnliche Höhe weisen ebenfalls die weiteren Strukturen auf, die in der Topographie als helle Punkte erscheinen und sich sowohl auf der Aluminiumschicht

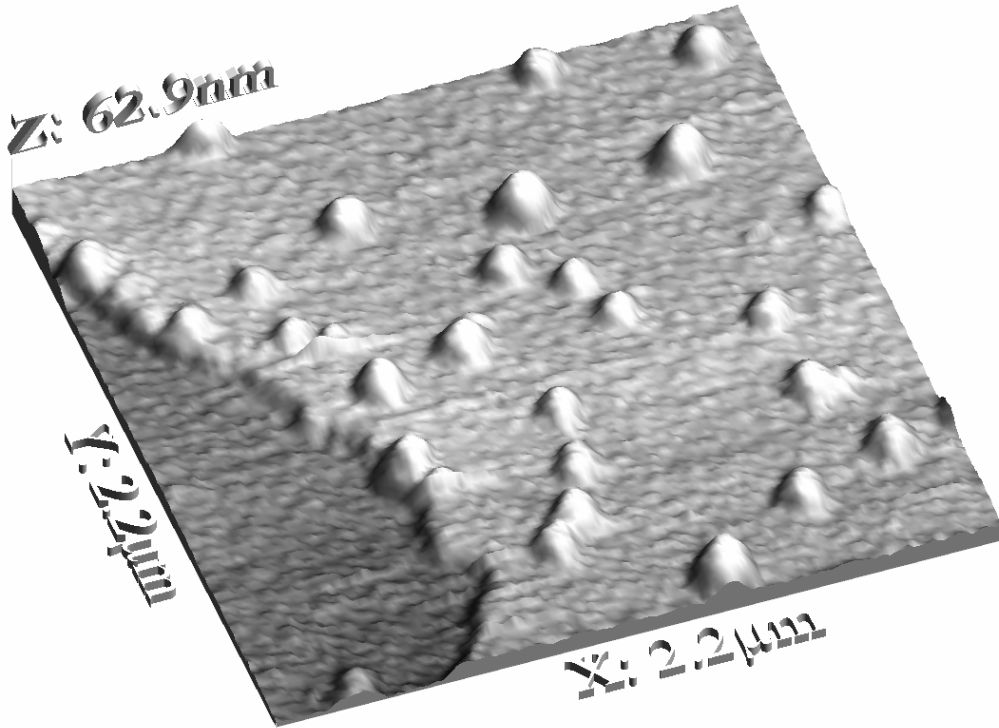


Abb. 6.18 Hier ist die Aluminiumstufenkante als dreidimensionales Bild dargestellt, um die Struktur der abgelösten Aluminiumstückchen zu verdeutlichen. Die steileren Bereiche erscheinen verursacht durch Spitzen-Artefakte alle sehr ähnlich.

als auch – wie weitere Aufnahmen bestätigen – auf dem Glassubstrat befinden. Da diese Strukturen alle eine ähnliche Höhe besitzen, die zudem der Schichtdicke der Aluminiumschicht entspricht, sind diese Strukturen vermutlich Aluminiumstücke, die sich beim Ablösen des Aluminiums im Ultraschallbad gebildet haben und auf die Oberfläche geschwemmt wurden. Ebenfalls zeigen die Formen dieser Strukturen ein sehr ähnliches Erscheinungsbild (vergl. Abb. 6.18), weshalb ein Spitzen-Artefakt, bei dem nicht die Topographie der Probe sondern die der Spitze abgebildet wird, wahrscheinlich ist.

Dies ergibt sich aus den Flanken der Strukturen, die zum großen Teil sehr ähnliche Steigungen besitzen und mit der Flanke der Stufenkante übereinstimmen. Zudem sind diese Steigungen gleichzeitig die steilsten Flanken der Topographie, was die Vermutung eines Spitzen-Artefaktes unterstreicht. Bedingt durch diesen Artefakt erscheinen die abgelösten Aluminiumstrukturen in ihrer lateralen Ausdehnung größer, dennoch sind diese Strukturen eher flache Gebilde, die auf der Oberfläche liegen. Dabei täuscht die dreidimensionale Darstellung der Oberfläche, tatsächlich nimmt beispielsweise die Topografie im Bereich der Stufenkante auf einer lateralen Ausdehnung von ca. 45nm nur um eine Höhe von ca. 16nm zu, was einer Steigung von etwas über 19° gleichkommt. Bedingt durch den Spitzen-Artefakt kann die tatsächliche Form der Aluminiumstrukturen nicht ausgemacht werden.

Genauso, wie die exakte Form der Aluminiumstücke unbestimmt bleibt, kann die Steigung der Stufenkante wegen eventueller Spitzen-Artefakte nicht angegeben werden. Es kann nur ausgesagt werden, dass die Steigung der Stufenkante mindesten  $19^\circ$  beträgt. D.h. die Topografie variiert an der Stufenkante in einer lateralen Distanz von 45nm oder weniger.

In Abb. 6.17 (rechts) ist das Transmissionsverhalten der Probe mit einer höheren Transmission in der linken Hälfte dargestellt. Wie auch bei der Fischer-Probe zuvor, tritt eine Verschiebung zwischen den Bildern der Topographie und der Transmission auf, was auf die Geometrie der SNOM-Spitze zurückzuführen ist. Den Kontrast, den die Aluminiumschicht in der Transmission bewirkt, ergibt sich aus dem zugehörigen Linienprofil: An der Stufenkante nimmt die ursprüngliche Transmission von ca. 55kcounts/s auf ca. 14kcounts/s ab. Dies bedeutet eine Abschwächung der Transmission durch die 16nm dicke Aluminiumschicht auf ca.  $\frac{1}{4}$ , was annähernd mit dem entsprechenden Wert der Eindringtiefe der verwendeten Wellenlänge bezüglich einer Aluminiumschicht (ca. 7nm) korrespondiert. Das Abfallen des Kontrastes geschieht auf einer lateralen Distanz von ca. 225nm, die sowohl im optischen Bild als auch im Linienprofil der Transmission markiert ist. Da der Verlauf der Transmission aus der Faltung der Apertur mit der Stufenkante folgt, gibt diese Distanz eine obere Grenze der Apertur an. Ferner ergibt sich eine untere Schranke aus der oben getroffenen Einschränkung der Stufenkante, dass ihre laterale Distanz kleiner als 45nm ist, die den Apertur-Durchmesser auf  $225\text{nm} - 45\text{nm} = 180\text{nm}$  beschränkt. Topographie-Artefakte sind in diesem Fall nahezu auszuschließen, denn dadurch, dass die Topographie mit einer Stelle der Spitze abgebildet wird, die verhältnismäßig weit von der Apertur entfernt ist, gibt es während eines Linienscans zwei Übergangsbereiche: Zunächst nimmt von links nach rechts die Entfernung der Apertur von der Oberfläche zu – entsprechend der abgebildeten Stufenkante in der Topographie – und anschließend nimmt dieser Abstand wieder ab, wenn die Apertur die Stufenkante erreicht. Da bei dem ersten Übergang keine Topographie-Artefakte im optischen Bild zu erkennen sind, ist ebenfalls im zweiten Übergang nur von einem kleinen Beitrag dieser Artefakte auszugehen.

Diese hier vorgestellte Methode, eine Stufenkante als Testprobe zu verwenden, um den Apertur-Durchmesser zu bestimmen, liefert ein vielversprechendes Ergebnis. Außerdem kann die Abschätzung der Apertur weiterhin verbessert werden, indem eine dünnere Aluminiumschicht, deren Stufenprofil sich genauer bestimmen lässt, als Testprobe eingesetzt wird. Ebenso ist die Vergleichbarkeit von Apertur-Spitzen mit unterschiedlichen



Durchmessern mit dieser Methode gegeben, da die Apertur bezüglich jeder Größe – sofern die Voraussetzung erfüllt ist – analysiert werden kann. Dieser Punkt stellt eine Überlegenheit gegenüber der Bestimmung des Auflösungsvermögens mit der Fischer-Probe dar. Auf der anderen Seite wurde mit der Stufenkante als Testprobe zunächst nur eine Aussage über den Apertur-Durchmesser getroffen – und keine konkrete Abschätzung bezüglich des Auflösungsvermögens. In diesem Zusammenhang stellt sich erneut die Frage, inwieweit das Auflösungsvermögen mit dem Apertur-Durchmesser übereinstimmt. Von dieser Übereinstimmung wurde in Kapitel 4.1 (Novotny *et al.* [59]) ausgegangen, in dem die Theorie einer Apertur-Spitze vorgestellt wurde. Dennoch können zweifelsfrei mit einer Apertur-Spitze auch kleinere Strukturen als der Apertur-Durchmesser abgebildet werden, wenn der Kontrast, der von diesen Strukturen ausgeht, groß genug ist. Dies ergibt sich unmittelbar aus dem Linienprofil der Messung mit der Stufenkante; dort entsteht zum Beispiel, nachdem nur die Hälfte der Apertur von der Aluminiumschicht abgedeckt wird, ein Kontrast, der nachgewiesen werden könnte.

Sehr ähnliche Bedingungen waren wahrscheinlich ebenfalls bei den Messungen mit der Fischer-Probe gegeben; dabei wurden Strukturgrößen von 150nm abgebildet – jedoch mit einem sehr geringen Kontrast. Zusammen mit der Tatsache, dass die Messungen der Stufenkante direkt im Anschluss an die Messungen der Fischer-Probe mit derselben Apertur-Spitze durchgeführt wurden, kann vermutet werden, dass eventuell bereits bei den Experimenten mit der Fischer-Probe die Apertur ca.200nm betrug und somit Strukturen abgebildet wurden, die kleiner als der Apertur-Durchmesser waren.

Die Ungewissheit, wie groß eine Apertur in einer Messung mit einer Fischer-Probe tatsächlich ist, unterstreicht die schlechte Vergleichbarkeit unterschiedlicher Messungen mit dieser Methode. Dennoch wird in der Literatur ausschließlich die Größe der aufgelösten Strukturen verglichen – und nicht die Güte der Abbildungen. Sicherlich geben die kleinsten aufgelösten Strukturen das Auflösungsvermögen eines SNOMs an, jedoch sollte die Charakterisierung einer SNOM-Spitze anhand ihres Durchmessers vorgenommen werden. Beide Messungen zusammen ergänzen sich somit zu einer sinnvollen Charakterisierung eines SNOMs und ergeben bei der Verwendung von Apertur-Spitzen mit einem Durchmesser besser als 225nm für das vorgestellte SNOM ein Auflösungsvermögen von 150nm.

## 6.5 Das SNOM in der Anwendung als Fluoreszenzmikroskop

Ähnlich wie in der klassischen Mikroskopie, besteht auch in der Nahfeldmikroskopie die Möglichkeit, Eigenschaften des Lichtes sondiert zu untersuchen. Insbesondere die Wellenlänge des Lichtes spielt dabei eine wichtige Rolle, da sie neben einer Kontrasterhöhung der Daten weitere Informationen der untersuchten Probe enthält. Diese Möglichkeiten verwirklicht ein als Fluoreszenzmikroskop betriebenes optisches Nahfeldmikroskop.

In dieser Arbeit wurde das Ausbreitungsverhalten von Pyridine 2 auf einer Oberfläche mittels Fluoreszenzmikroskopie untersucht. Pyridine 2 [112] ist ein Markenname<sup>2</sup> der Firma *Lambda Physik* und bezeichnet ein Farbstoffmolekül, welches in gepulsten als auch in kontinuierlich betriebenen Farbstofflaser eingesetzt wird. Der vollständige Name dieses Moleküls lautet: 1-Ethyl-4-(4-(p-Dimethylaminophenyl)-1,3-butadienyl)-pyridinium Perchlorat und entspricht der chemischen Formel:  $C_{19}H_{23}N_2ClO_4$ . Das Einsatzgebiet von Pyridine 2 beschränkt sich weitgehend auf die Anwendung als Laserfarbstoff, wobei diese Substanz im Vergleich zum Laserfarbstoff Rhodamin sehr spärlich untersucht ist. In den letzten Jahren entwickelte sich Pyridine 2 jedoch zu einem Molekül, welches sich als Farbstoff im sogenannten *Microlaser* etablierte. Dabei bettet sich Pyridine 2 als Gast in einem nano-porösen Kristall ( $AlPO_4-5$ ) ein, der als Wirt und gleichzeitig als Resonator fungiert [113, 114].

Das Konzept des optischen Nahfeldmikroskops als Fluoreszenzmikroskop enthält eine Avalanche-Photodiode als einen sehr effizienten Photonenzähler, der sehr geringes Dunkelrauschen sowie eine sehr hohe Quantenausbeute besitzt. Ferner wird die Länge der Glasfaser, durch die das Laserlicht an die SNOM-Spitze geführt wird, möglichst kurz gehalten, weil die Faser selbst Fluoreszenzlicht induziert und auf diese Weise die Messung verfälscht. Ebenso kann der Raman-Effekt in einer Glasfaser neben der ursprünglichen Wellenlänge des Laserlichtes weitere Wellenlängen erzeugen, deren Intensitäten zwar wesentlich schwächer, allerdings im Vergleich zum Fluoreszenzlicht intensiv sein können. Aus diesem Grund wurde im optischen Weg ein entsprechender Filter vor dem Detektor integriert, der neben der anregenden Wellenlänge des Laserlichtes ebenfalls verschobene

---

<sup>2</sup> Pyridine 2 wird auch unter der CAS-Registernummer 89846-21-9 geführt.

Wellenlängen herausfiltert. In den Experimenten dieses Abschnittes ist als Lichtquelle die  $\text{Ar}^+$ -Laserslinie bei 513.5nm zum Anregen der Farbstoffmoleküle verwendet worden. Ferner wurde zum Aussondieren des Fluoreszenzlichtes ein Kantenfilter eingesetzt, der Wellenlängen bis 680nm absorbiert.

Der chemische Aufbau des Moleküls Pyridine 2 ist in Abb. 6.19a skizziert. Das Molekül besitzt ein starkes elektrisches Dipolmoment, welches parallel zur Längsachse gerichtet ist [114]. Diese Achse zeigt ebenso in die Richtung des Hauptübergangsdipolmoments der Emissionen, wodurch das Fluoreszenzlicht dieses Moleküls stark polarisiert ist [115,114]. Die van der Waals Dimensionen von Pyridine 2 mit einer langen Achse von 20.8Å gegenüber zwei kürzeren mit 7.7Å bzw. 6.1Å ist in Abb. 6.19b dargestellt [115]. Wie bei vielen Farbstoffmolekülen ist eine quantenmechanische Rechnung für Pyridine 2 aufgrund der Komplexität nicht möglich. Dennoch ist bekannt, dass Pyridine 2 nur ein einziges Absorptionsband bei 3.65eV besitzt [116], welches durch Vibrations- und Rotationszustände stark verbreitert ist. Die Mitte des Emissionsbands liegt bei 1.88eV und ist entsprechend stark verbreitert.

Bei der Absorption eines Photons wird das Molekül von dem Grundzustand in einen angeregten Vibrationszustand  $S_1^{vib}$  versetzt. Die Lebensdauer dieser Zustände liegt in der Regel bei weniger als 1ps [117] und ist somit wesentlich kürzer als die Lebensdauer des ersten angeregten Singlet-Zustands  $S_1$ . Folglich relaxiert das angeregte Molekül sehr schnell vom Vibrationszustand  $S_1^{vib}$  in den angeregten Singlet-Zustand  $S_1$ , der das Ausgangsniveau aller Fluoreszenzemissionen bildet und nach Schrader *et al.* [117] eine Lebensdauer von  $\tau_1 = 0.86 \pm 0.2\text{ns}$  besitzt. Das Absorptions- und das Emissionsspektrum von Pyridine 2 gelöst in Methanol ergeben bei 20°C ein Maximum bei 510nm beziehungsweise 720nm (vergl. Abb. 6.20) und weisen eine sehr geringe Überlappung auf. Da auf diese Weise ein sehr breites

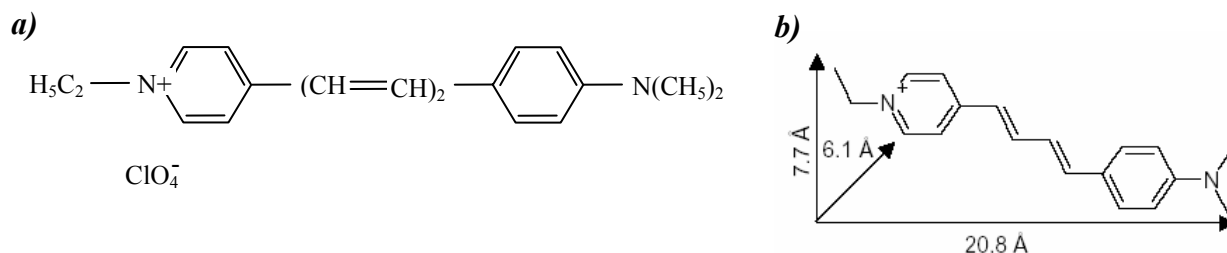


Abb. 6.19 a) Der chemische Aufbau von Pyridine 2, mit den elektrischen Ladungen. b) Die van der Waals Dimensionen dieses Moleküls [115].

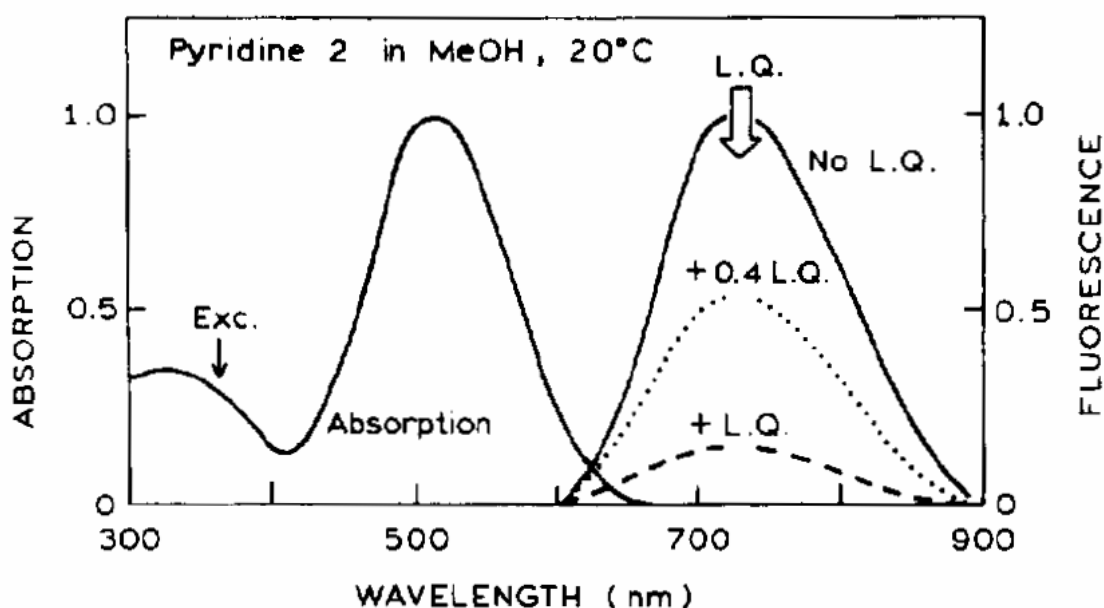


Abb. 6.20 Diese Graphik (entnommen aus [118]) zeigt das Absorptions- und Emissionsspektrum von Pyridine 2. Das Absorptionsmaximum liegt in Methanol bei 510nm und das Emissionsmaximum ist demgegenüber stark verschoben und bei ca.720nm lokalisiert.

Spektrum der Emissionstrahlung sondiert gemessen werden kann, erweist sich dieser Farbstoff für die hier vorgestellte Anwendung als sehr günstig, obwohl der dekadische Absorptionkoeffizient mit  $4.2 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [112,118,119] verglichen beispielsweise mit Rhodamin 6G ( $1.05 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  [120]) etwas schlechter ausfällt.

Um das Verhalten von Pyridine 2 auf einem Glassubstrat zu untersuchen, wurde angestrebt, möglichst wenige Farbstoffmoleküle auf eine Oberfläche aufzubringen, so dass Bereiche mit einer sehr geringen Flächendichte an Pyridine 2 existieren. Die Flächendichte sollte dabei so gering sein, dass einzelne Farbstoffmoleküle prinzipiell gesondert betrachtet werden können. Zu diesem Zweck wurde eine sehr geringe konzentrierte Lösung ( $10^{-10} \text{ M}$  bzw.  $10^{-12} \text{ M}$ ) Pyridine 2 hergestellt; als Solvent wurde Methanol verwendet, das wegen seiner Transparenz und polarer Eigenschaft bei Laserfarbstoffen ein sehr häufig eingesetztes Lösungsmittel ist. Bei der Präparation von Pyridine 2 auf einem Glassubstrat wurden zwei unterschiedliche Prozeduren beschritten: Bei dem ersten Verfahren wurde ein Tropfen einer  $10^{-12} \text{ M}$  Lösung Pyridine 2 auf das Substrat aufgebracht und abgewartet, bis sich das Methanol verflüchtigt hat und die Farbstoffmoleküle auf der Oberfläche zurückblieben. Bei dieser Methode entstehen Bereiche mit sehr unterschiedlichen Flächendichten an Farbstoffmolekülen, weil sich der Tropfen der Lösung von außen nach innen verflüchtigt und sich dabei regelmäßig umformt

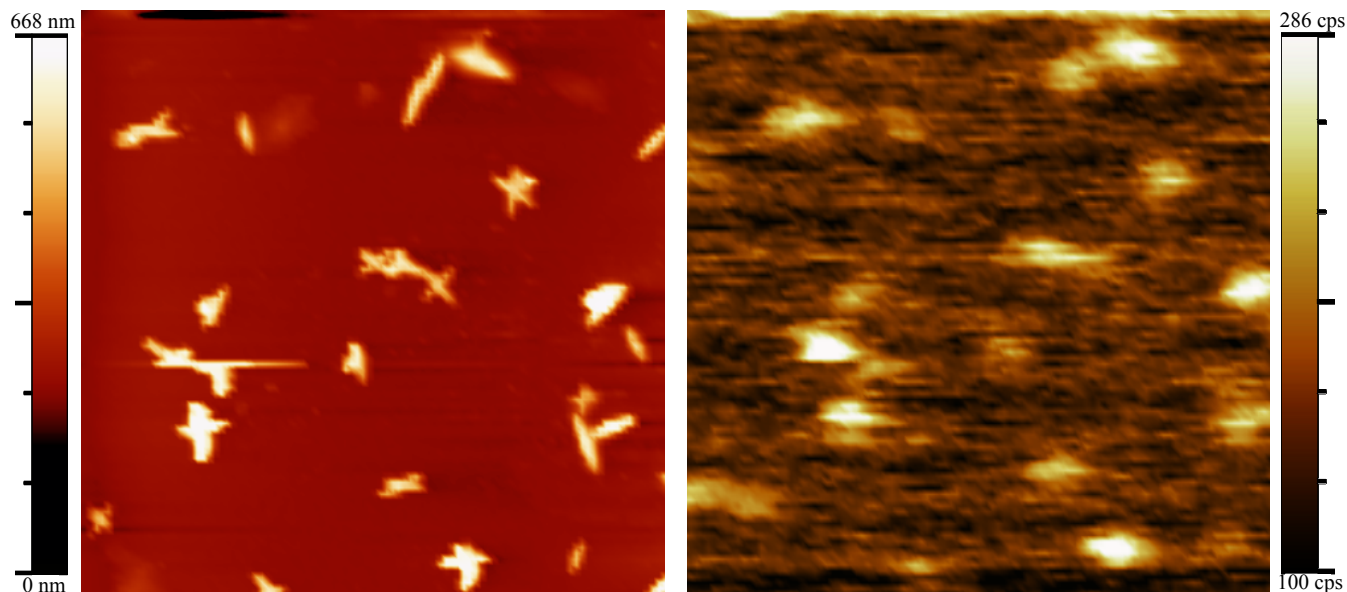


Abb. 6.21 Im linken Bild ist die Topographie nanokristalliner Pyridine-2-Strukturen abgebildet. Die Identifizierung der erhöhten Strukturen der Topographie als Pyridine 2 erfolgt über das Fluoreszenzverhalten (rechtes Bild) dieses Scanbereiches ( $27.2\mu\text{m} \times 27.2\mu\text{m}$ ), indem diese Strukturen eindeutig Gebieten mit erhöhter Fluoreszenz zuzuordnen sind.

und Farbstoffmoleküle mitbewegt. Als Konsequenz ist eine Berechnung der konkreten Flächendichte des Farbstoffmoleküls nicht ausführbar, dennoch soll eine grobe Abschätzung der mittleren Flächendichte der auf der Oberfläche befindlichen Farbstoffmoleküle durchgeführt werden: Angenommen der aufgebrauchte Tropfen hat ein Volumen von  $0.05\text{ml}$ , dann befinden sich bei der Konzentration von  $10^{-12}\text{M}$  genau  $3 \cdot 10^7$  Farbstoffmoleküle in diesem Tropfen. Unter der weiteren Annahme, dass sich dieser Tropfen auf einer Fläche von ca.  $1\text{cm}^2$  verteilt, ergibt sich eine Flächendichte von  $3 \cdot 10^7$  Moleküle/ $\text{cm}^2$ , d.h. auf einer Fläche von  $3 \cdot 10^6\text{nm}^2$  befindet sich im Mittel genau ein Farbstoffmolekül. Obwohl diese Abschätzung ungenau ist und die Flächendichte auf der Oberfläche stark variiert, verdeutlicht dieses Ergebnis die sehr geringe Anzahl der mit dieser Methode aufgetragenen Farbstoffmoleküle.

Die Abb. 6.21 und Abb. 6.22 zeigen Daten entsprechend präparierter Proben. In der Topographie sind Strukturen auf der Oberfläche zu erkennen, deren Formen sich teilweise wiederholen. Die Formen bestehen aus linienförmigen Strukturen, die weitgehend zu zweit ein Kreuz bilden, wobei die Winkel zwischen den beiden Armen der Kreuze variieren. Außerdem besitzen die Strukturen unterschiedliche Orientierungen auf der Oberfläche; somit können Spitzenartefakte ausgeschlossen werden, so dass die Topographie ein realistisches Abbild der Oberfläche darstellt. Typische laterale Ausmaße dieser Strukturen sind für eine

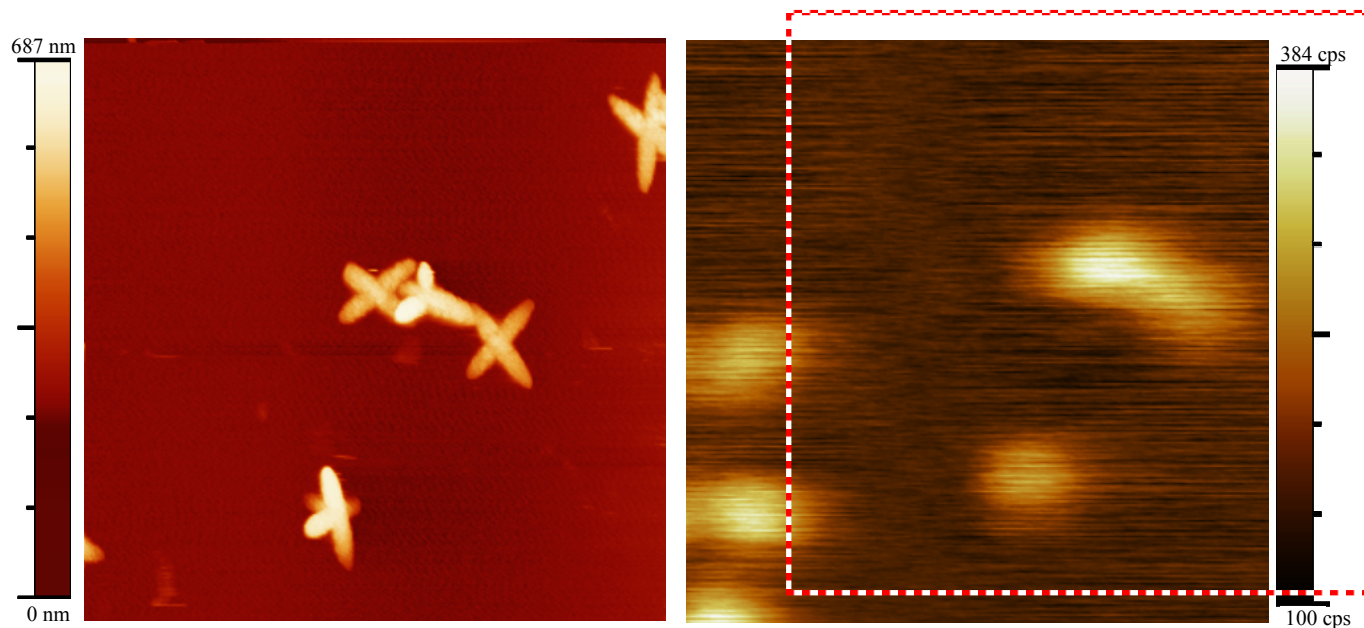


Abb. 6.22 (Scanbereich:  $13.6\mu\text{m} \times 13.6\mu\text{m}$ ) Wie in Abb. 6.21 ist hier im linken Bild die Topographie und im rechten Bild das Fluoreszenzverhalten der nanokristallinen Pyridine-2-Strukturen abgebildet. Die Skalierung der Zählrate ist ganz rechts dargestellt. Die niedrige Dunkelzählrate von ca. 100cps ermöglicht einen guten Kontrast, trotz der niedrigen Fluoreszenz von maximal 384cps. Die quadratische Umrandung im optischen Bild gibt wie in Abschnitt 6.4 die laterale Verschiebung zwischen Topographie und optischem Bild wieder. Diese Verschiebung ist eine Folge der Geometrie der benutzten Spitze. Da diese Abbildung ein Ausschnitt der Abb. 6.21 ist, können die drei Strukturen am linken Rand des optischen Bildes – die in der Topographie aufgrund der Verschiebung kaum zu sehen sind – in der Topographie aus Abb. 6.21 ausgemacht werden.

Linie  $0.5\mu\text{m} \cdot 2\mu\text{m}$ ; die Höhe beträgt ca. 350nm. Die Wiederholungen und die Formen dieser Strukturen erinnern an eine kristalline Substanz. Dass es sich bei diesen Strukturen um Bereiche mit erhöhter Konzentration an Pyridine-2-Molekülen handelt, weist das entsprechende Fluoreszenzbild nach, denn die Strukturen aus der Topographie stimmen mit dem gemessenen Fluoreszenzverhalten überein, wenngleich – wie in den vorigen Abschnitten – eine leichte Verschiebung zwischen Fluoreszenz und Topographie zu beobachten ist. Aus diesen Informationen kann vermutet werden, dass die in der Topographie beobachteten Strukturen kristallines Pyridine 2 sind. Karl *et al.* [121] berichten von nanokristallinem Pyridine 2, welches sie in einer sehr ähnlichen Prozedur auf einem Glassubstrat gebracht haben. Der wesentliche Unterschied bei der Herstellung lag in der Konzentration der Lösung, die bei Karl *et al.* ausgehend von einer gesättigten Lösung um einen Faktor 10 verdünnt wurde. Ob sich bei unseren Messungen die Kristalle von vornherein in der Lösung befunden und sich im Methanol nicht vollständig aufgelöst haben oder ob sich diese Kristalle erst beim Verdunsten des Methanols auf der Oberfläche aufgrund ihres starken elektrischen Dipolmoments gebildet haben, kann nicht eindeutig geklärt werden.

Ebenso gibt es keine signifikanten Hinweise – weder in den hier gezeigten noch in weiteren



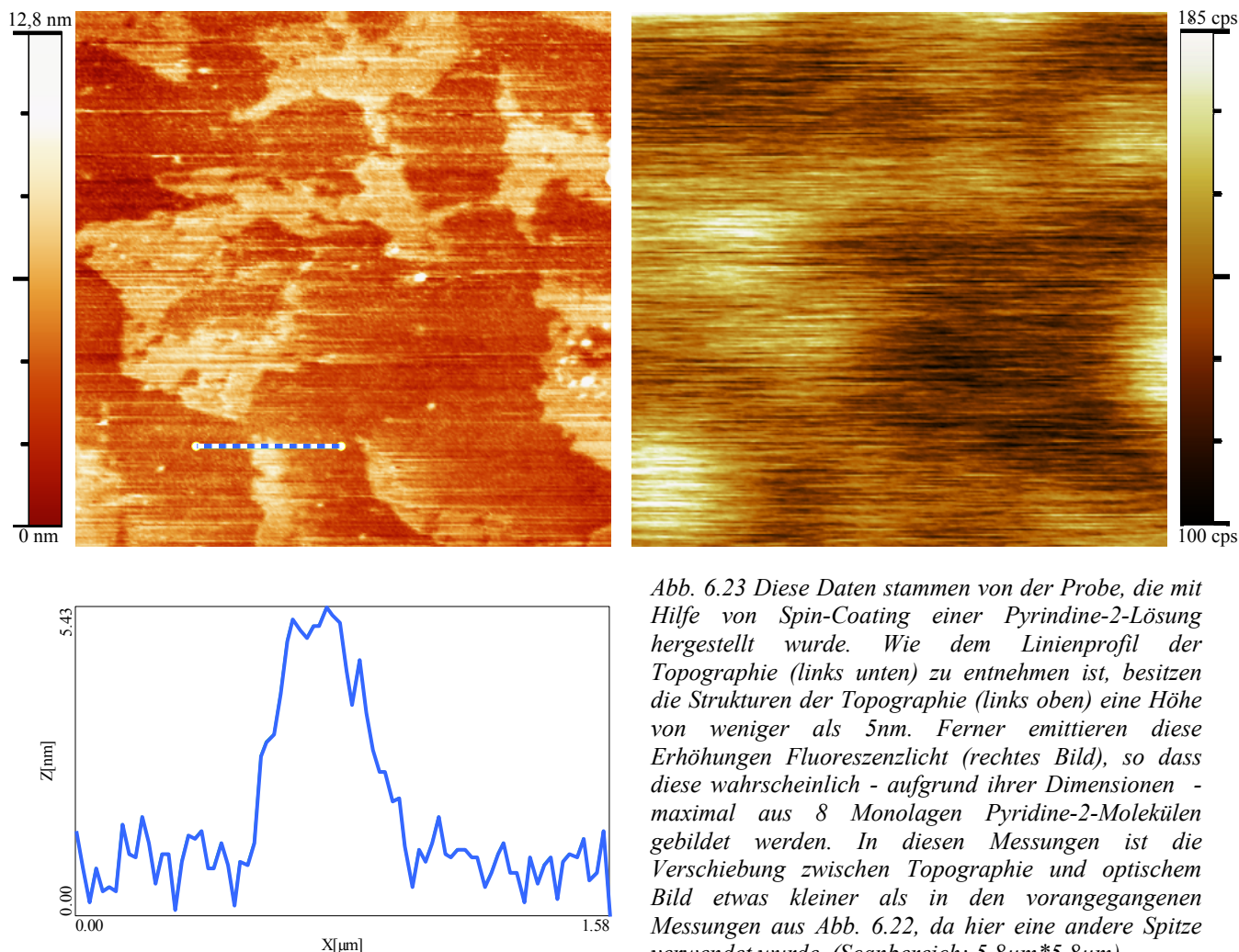


Abb. 6.23 Diese Daten stammen von der Probe, die mit Hilfe von Spin-Coating einer Pyridine-2-Lösung hergestellt wurde. Wie dem Linienprofil der Topographie (links unten) zu entnehmen ist, besitzen die Strukturen der Topographie (links oben) eine Höhe von weniger als 5nm. Ferner emittieren diese Erhöhungen Fluoreszenzlicht (rechtes Bild), so dass diese wahrscheinlich - aufgrund ihrer Dimensionen - maximal aus 8 Monolagen Pyridine-2-Molekülen gebildet werden. In diesen Messungen ist die Verschiebung zwischen Topographie und optischem Bild etwas kleiner als in den vorangegangenen Messungen aus Abb. 6.22, da hier eine andere Spitze verwendet wurde. (Scanbereich:  $5.8\mu\text{m} \times 5.8\mu\text{m}$ )

Messungen –, dass diese Strukturen je nach Orientierung bezüglich des in einer unbekannten Richtung polarisierten Lichtes der SNOM-Spitze ein unterschiedliches Fluoreszenzverhalten zeigen. Um dies zu ergründen, müssten noch weitere Messungen mit einer variablen und bekannten Polarisationsrichtung des absorbierten Lichtes durchgeführt werden. Diesbezüglich wären auch eine nach der Polarisationsrichtung selektive Messung der Fluoreszenz sowie eine höhere optische Auflösung nützlich. Damit jedoch überhaupt ein polarisationsabhängiges Verhalten des kristallinen Pyridine 2 erwartet werden kann, müsste die lange Achse der Farbstoffmoleküle eine bevorzugte Richtung – wie bei den erwähnten Mikrolasern – annehmen, was momentan jedoch noch nicht bekannt ist.

Neben der oben erwähnten Prozedur, einen Tropfen gelöstes Pyridine 2 auf einem Glassubstrat trocknen zu lassen, wurde eine zweite Variante der Probenpräparation verfolgt: Bei dieser Methode wurde eine  $10^{-10}$  M Lösung Pyridine 2 in Methanol angefertigt und wiederum ein Tropfen dieser Lösung auf ein Glassubstrat gegeben. Nach dem Aufbringen

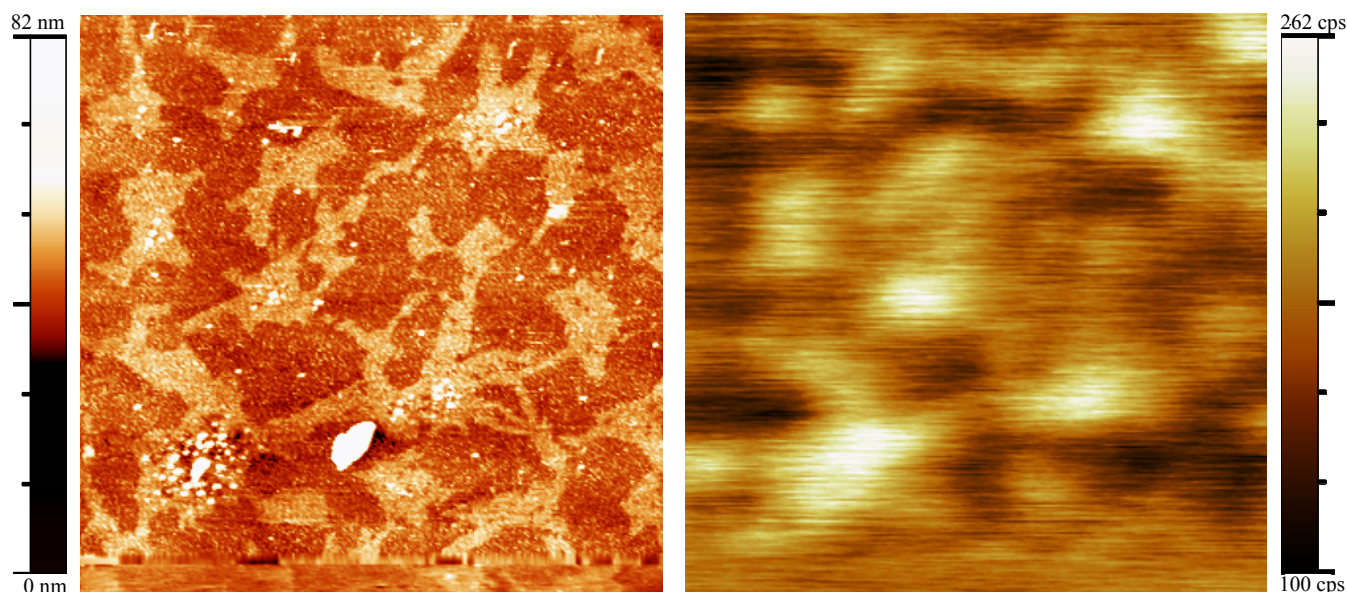


Abb. 6.24 Der Scanbereich dieser Bilder beträgt  $11.7\mu\text{m} \times 11.7\mu\text{m}$ . Dieser Ausschnitt legt die Korrespondenz zwischen Topographie und Fluoreszenz evident dar.

wurde direkt im Anschluss das Substrat zum Rotieren gebracht. Aufgrund der wirkenden Kräfte bewegte sich der Tropfen schon beim Start der Rotation über die Oberfläche nach außen, um dort das Glassubstrat wieder zu verlassen. Auf diese Weise verblieb nur eine sehr geringer Teil des Tropfens, der unmittelbar mit der Oberfläche verbunden ist, auf dem Glassubstrat. In den folgenden 10 Minuten wurde eine hohe Rotationsgeschwindigkeit aufrechterhalten, damit das restliche Lösungsmittel, welches fest an der Oberfläche haftete, verdunsten konnte und die Farbstoffmoleküle auf der Oberfläche zurückbleiben. Dieses so genannte *Spin-Coating* ist eine Technik, mit der auf einer Oberfläche sehr dünne Filme hergestellt werden können.

Diese Herstellungsvariante macht sich schon beim Betrachten des Fluoreszenzbildes mit bloßem Auge durch sehr diffuse und schwach fluoreszierende Bereiche bemerkbar. Aufnahmen dieser Gebiete mit dem optischen Nahfeldmikroskop sind in Abb. 6.23 und Abb. 6.24 dargestellt, jeweils mit der Topographie auf der linken und dem Fluoreszenzlicht auf der rechten Seite. Die Topographie zeigt zusammenhängende leicht erhöhte Bereiche, deren Strukturen willkürlich erscheinen. Dennoch weisen diese Strukturen eine einheitliche Charakteristik auf, indem ihre Ränder keinen runden sondern einen gekanteten zufälligen Verlauf besitzen. Außerdem sind die Größenverhältnisse dieser Strukturen untereinander sehr ähnlich. Mit Hilfe der gleichzeitig aufgenommenen Fluoreszenzbilder können diese erhöhten Strukturen aus der Topographie als Gebiete mit verstärktem Fluoreszenzverhalten identifiziert



werden. Dementsprechend lässt sich folgern, dass die beobachteten Strukturen aus Pyridine-2-Molekülen zusammengesetzt sind. Im Vergleich mit den kristallinen Pyridine-2-Strukturen aus dem letzten Abschnitt sind diese Strukturen mit einer Höhe von ca. 5nm jedoch wesentlich flacher, d.h. mit den van der Waals-Dimensionen dieses Moleküls (Abb. 6.19b) ergeben sich somit maximal 8 Monolagen. Wieviele Monolagen sich tatsächlich in diesen Strukturen befinden und welche mittlere Flächendichte an Farbstoffmolekülen sich daraus für das aufgenommene Gebiet ergibt, bleibt unzugänglich. Trotzdem kann festgehalten werden, dass auch die wesentlich geringere Anzahl an Farbstoffmolekülen, die sich in den flachen Strukturen befinden, im Fluoreszenzbild nachgewiesen werden können. Die Frage, wann sich diese Strukturen geformt haben, kann in diesem Fall eindeutiger beantwortet werden: Vermutlich sind diese Strukturen während des Spin-Coatings entstanden und sind nicht eine Folge des ungleichmäßigen Verflüchtigens der Lösung, sonder durch das elektrische Dipolmoment der Pyridine-2-Moleküle forciert worden.

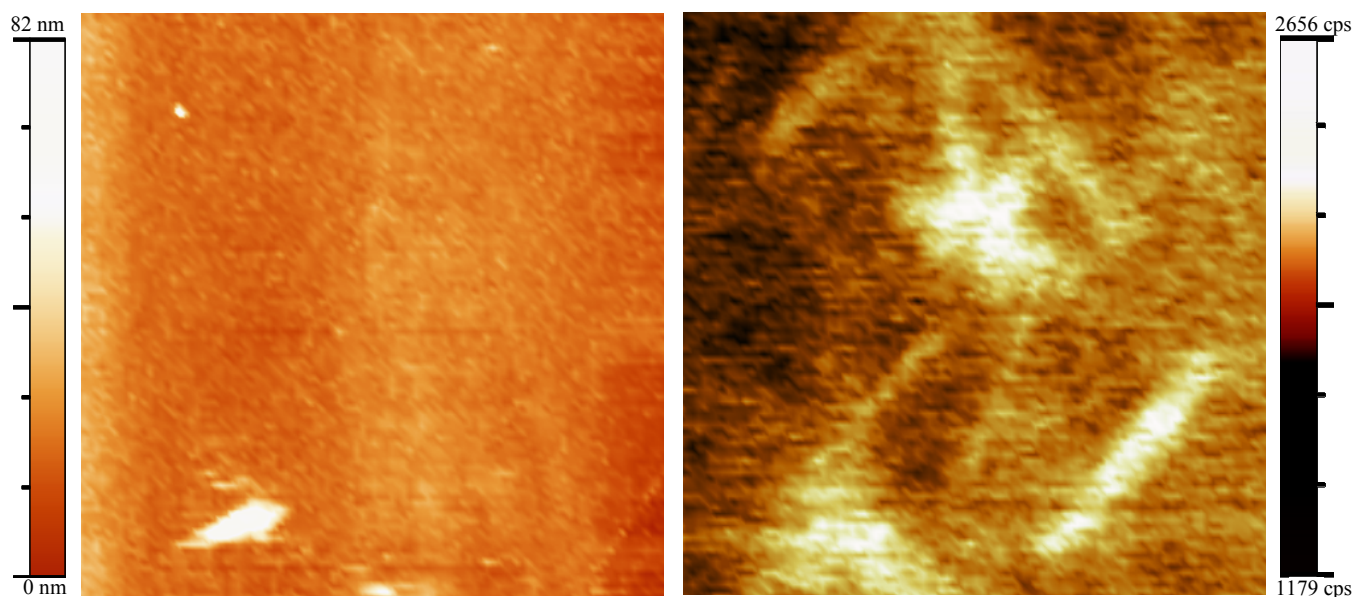


Abb. 6.25 Obwohl in der Topographie (links) trotz guter Höhenauflösung fast keine Strukturen zu erkennen sind, zeigt das optische Bild Fluoreszenzlicht zusammenhängender Strukturen (Scanbereich:  $19.5\mu\text{m} \times 19.5\mu\text{m}$ ).

Desweiteren wurden Messungen an einer ähnlich präparierten Probe durchgeführt, die ebenfalls mit einer  $10^{-10}$  M -Lösung – jedoch durch 50minütiges Spin-Coating – hergestellt wurde. Auf dieser Probe existieren neben Bereichen mit einer großen Anzahl von Farbstoffmolekülen auch schwach fluoreszierende Gebiete. Abb. 6.25 zeigt ein solches Gebiet, bei dem in der Topographie – abgesehen von einigen deutlich erkennbaren

Erhöhungen – keine signifikanten Variationen in der Topographie festzustellen sind. Der leichte Wellenverlauf, der sich von links nach rechts über das Topographiebild erstreckt und der sich für jede Scanlinie wiederholt, ist ein Artefakt des  $x$ - $y$ -Piezotisches sowie des Linienabzuges. Obwohl die Topographie des Scanbereichs weitgehend flach ist, weist das Fluoreszenzbild deutlich abgrenzbare Gebiete mit einem erhöhten Fluoreszenzverhalten auf. Da von einer ähnlich guten Auflösung in der Höhe der Topographie wie in den zuvor vorgestellten Daten auszugehen ist, kann aufgrund der flachen Topographie angenommen werden, dass sich nur wenige Monolagen von Pyridine 2 auf der Oberfläche befinden und diese geringe Anzahl für das Fluoreszenzverhalten in Abb. 6.25 verantwortlich ist. Die laterale Auflösung im Fluoreszenzbild kann u. a. anhand der feinen Linie ausgemacht werden, die ausgehend von der Mitte des Bildes nach leicht-links unten verläuft. Die Breite dieser Linie kann im Fluoreszenzbild auf ca. 400nm abgeschätzt werden, obwohl bedingt durch den großen Scanbereich von  $19.5\mu\text{m} \cdot 19.5\mu\text{m}$  und der geringen Anzahl von  $100 \cdot 100$  Punkten dieses nur möglich wird, indem der gesamte Verlauf der Linie herangezogen wird. Die tatsächliche Breite dieser fluoreszierenden Linie ist sicherlich kleiner, da die Breite im Fluoreszenzbild eine Faltung aus der Breite der Linie mit der Apertur der Spitze ist. Insbesondere werden in diesem Bereich mit einer geringen lateralen Ausdehnung einiger Monolagen Pyridine-2-Molekülen die Möglichkeiten dieses Nahfeldmikroskops deutlich, wenige Farbstoffmoleküle anhand des emittierten Fluoreszenzlichts nachzuweisen.

In diesem Abschnitt wurde das Nahfeldmikroskop als Fluoreszenzmikroskop eingesetzt, um es am Verhalten von Pyridine 2 auf einer Oberfläche zu erproben. Im Wesentlichen ist es gelungen zwei unterschiedliche Strukturen Pyridine 2 auf einem Glassubstrat nachzuweisen, die unterschiedlichen Probenpräparationen zuzuordnen sind. In dem einen Fall handelt es sich um nanokristallines Pyridine 2, welches sich auf der Oberfläche niederschlägt, wenn ein Tropfen der Lösung dieses Farbstoffs auf der Oberfläche trocknet. Mit Spin-Coating als zweite Präparationstechnik konnten dagegen wenige Monolagen aus flachen zusammenhängenden Gebieten hergestellt und detektiert werden. Selbst Bereiche mit einer noch geringeren Anzahl an Pyridine-2-Molekülen konnten anhand der Fluoreszenz mit dem Nahfeldmikroskop nachgewiesen werden.

## **7 Zusammenfassung und Ausblick**

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein optisches Nahfeldmikroskop konzipiert und aufgebaut, sowie die korrekte Arbeitsweise anhand von Messungen verifiziert. Die Konzipierung war dabei mit der Zielsetzung verbunden, dieses Nahfeldmikroskop als Fluoreszenzmikroskop einsetzen zu können. Daher wurde für den Aufbau die Anordnung eines Apertur-SNOMs gewählt. Diese Anordnung erlaubt Messungen der lokalen Transmissionseigenschaften einer Probe sowie des emittierten Fluoreszenzlichtes lokal angeregter Moleküle. Ferner ermöglicht diese Realisierung zukünftig weitere Messmethoden, die beispielsweise die Polarisationsrichtung des Lichtes als Kontrastmittel einsetzen. Der Aufbau des optischen Nahfeldmikroskops basiert auf einem invertierten konventionellen Mikroskop, in das eine nm-genaue piezogesteuerte  $x$ - $y$ - $z$ -Positioniereinheit der Probe integriert wurde. Die Justage der Glasfaser Spitze erfolgt über eine separate Einheit, die auf dem Mikroskop aufliegt. Bei der Konstruktion des optischen Nahfeldmikroskops wurde auf die Möglichkeit Wert gelegt, das Mikroskop ebenfalls als konventionelles Mikroskop einsetzen zu können. Unter der Verwendung einer Avalanche-Photodiode bzw. eines Photomultipliers können einzelne Photonen nachgewiesen und mit einer speziell für diese Anwendung entwickelten Elektronik gezählt werden. Insbesondere die Avalanche-Photodiode ermöglicht durch die sehr niedrige Dunkelzählrate und die hohe Quantenausbeute einen Nachweis schwach emittierender Lichtquellen ab ca. 150counts/s und eröffnet damit die Möglichkeit, einzelne Moleküle anhand ihres emittierten Fluoreszenzlichts zu detektieren.

Die Grundlage für ein gutes Auflösungsvermögen eines optischen Nahfeldmikroskops bilden die verwendeten SNOM-Spitzen; diese wurden aus Single-Mode-Glasfasern in einem Ätzprozess mit der Methode des Tube-Etching unter der Verwendung von Flusssäure und Isooctane hergestellt. Die mit einem Elektronenmikroskop aufgenommene Messreihe zeigt den zeitlichen Verlauf des Ätzprozesses, aus dem auf eine Diffusion der Flusssäure durch die Ummantelung der Glasfaser sowie auf eine Selbstterminierung des Prozesses geschlossen werden konnte. Zusätzliche Messungen mit einem Elektronenmikroskop ermöglichten eine Abschätzung des Durchmessers der äußeren Spitze einer geätzten SNOM-Spitze auf ca. 200nm, die zudem eine relativ glatte Oberfläche aufweist. Diese Qualität einer geätzten SNOM-Spitze eröffnet in einem anschließenden Aufdampfprozess das Erzeugen einer

Apertur, die ausgehend von der Größe der äußeren Spitze auf 100nm bis 150nm abgeschätzt wurde. Dieses Ergebnis ist hinreichend gut für ein optisches Nahfeldmikroskop und ohne weitere Methoden kaum verbesserungsmöglich. Kleinere Aperturen, deren Erzeugung jedoch immer das Ziel sein müssen, könnten höchstens mit wesentlich höherem technischen Aufwand beispielsweise mit einem Focused-Ion-Beam hergestellt oder zukünftig eventuell – ähnlich wie in der Kraftmikroskopie – als mikrofabrizierte Spitzen bezogen werden.

Der Aufbau eines optischen Nahfeldmikroskops beinhaltet eine Abstandsregelung, die bei diesem Nahfeldmikroskop auf dem Scherkraft-Mechanismus beruht und mit dem zusätzlich zu den optischen Informationen die Topographie einer Probe abgebildet werden kann. Ein Scherkraftmikroskop kann weitgehend mit einem Kraftmikroskop (AFM) verglichen werden, wobei der exakte Hintergrund der wirkenden Kräfte des Scherkraft-Mechanismus jedoch noch nicht vollständig geklärt ist. Um der Ursache der wirkenden Kräfte einen Schritt näher zu kommen, wurde in dieser Arbeit ein neuartiges Experiment aus zwei gekoppelten Scherkraftmikroskopen vorgestellt und erprobt. Dieses Experiment zeigt verschiedene Zusammenhänge, die einerseits auf einen Wasserfilm auf der Probenoberfläche hindeuten. Dies wird aus der Art der gemessenen Kräfte ersichtlich, die in Form von Reibungskräften mit der Annäherung der SNOM-Spitze auf die Oberfläche einsetzen. Gestützt wird diese Annahme durch die Tatsache, dass diese Reibungskräfte mit dem Entfernen der Spitze von der Oberfläche nicht langsam, sondern – wie die Messungen zeigen – ab einer bestimmten Entfernung sehr schnell auf Null abnehmen. Dieses Verhalten kennzeichnet das Abreißen einer Wasserbrücke zwischen Spitze und Probenoberfläche und belegt dadurch die Existenz eines Wasserfilms, der einen wesentlichen Einfluss auf die wirkenden Scherkräfte besitzt. Neben den Reibungskräften konnten ebenfalls elastische Kräfte nachgewiesen werden, wenn die Spitze durch den Wasserfilm hindurch mechanischen Kontakt mit der Probenoberfläche eingeht. Die gemessenen elastischen Kräfte können nicht auf dem in der Literatur diskutierten Klopffmechanismus beruhen, da die Stärke dieser Kräfte mit dem Abstand zwischen Spitze und Oberfläche nur sehr schwach variiert. Anstelle des Klopffmechanismus wird deshalb von einem kontinuierlichen Kontakt der Spitze mit der Oberfläche ausgegangen, mit dem eine elastische Verformung der Spitze einhergeht.

In den ersten Anwendungen des optischen Nahfeldmikroskops wurden die Topographien unterschiedlicher Proben mit Hilfe des Scherkraft-Mechanismus untersucht. Dabei stellte die Beschaffenheit der einzelnen Proben und die zu untersuchenden Fragestellungen gänzlich

verschiedene Anforderungen an das Scherkraftmikroskop. Bei der Bestimmung einer Stufenhöhe aus Zirkoniumdioxid stand ein exaktes Ausmessen der Höhe trotz großer Höhendistanz im Vordergrund. Diese Problemstellung wurde durch die Verwendung eines Quadrantendetektors zum Auslesen der  $z$ -Piezoposition in Übereinstimmung mit Vergleichsmessungen sehr gut gelöst. Desweiteren führt das Scherkraftmikroskop bei der Analyse von Ablations-Kratern auf GaAs (100)-Oberflächen zu der Möglichkeit, mit dem Scanbereich von  $100\mu\text{m} \cdot 100\mu\text{m}$  eine Gesamtübersicht dieser Krater anzufertigen. Zudem wurde eine gute Höhenauflösung bei der Abbildung der Topographie einer Standard-Testprobe – einer sogenannten *Fischer-Probe* – gefordert und erreicht, wenn der Setpoint des Regelsignals so gewählt wurde, dass nicht ausschließlich der Wasserfilm auf der Probenoberfläche die gemessenen Scherkräfte bewirkte, sondern ebenfalls die Oberfläche über einen Kontakt mit der SNOM-Spitze zum Scherkraft-Mechanismus beitrug.

Optische Messungen dieser Fischer-Probe erlaubten eine Abschätzung des Auflösungsvermögens dieses Nahfeldmikroskops auf ca.  $150\text{nm}$  – unter Verwendung einer hier hergestellten SNOM-Spitze. Im Vergleich dazu wurde der Apertur-Durchmesser dieser SNOM-Spitze auf ca.  $225\text{nm}$  bestimmt, indem eine Aluminium-Stufenkante mit einem scharfen Übergangsbereich zwischen hoher und niedriger Transmission als weitere Testprobe im Bereich der Stufenkante untersucht wurde. Die unterschiedlichen Werte von  $150\text{nm}$  für das Auflösungsvermögen und  $225\text{nm}$  für den Apertur-Durchmesser – unter Einsatz derselben unveränderten SNOM-Spitze – zeigen, dass das Auflösungsvermögen nicht zwangsläufig mit dem Apertur-Durchmesser gleichzusetzen ist. Vor dem Hintergrund, dass mit einer Aluminium-Stufenkante keine Strukturgrößen vorgegeben sind, sondern die Apertur-Größe bezüglich jeder Skalierung untersucht werden kann, wird daher vorgeschlagen, anstelle von Fischer-Proben Stufenkanten als Testproben zur Analyse von SNOM-Spitzen heranzuziehen. Durch den Einsatz des optischen Nahfeldmikroskops als Fluoreszenzmikroskop konnten Aussagen zum Verhalten von dem Farbstoff Pyridine 2 auf einer Oberfläche getroffen werden. Insbesondere das mit dem optischen Nahfeldmikroskop gemessene Fluoreszenzverhalten ermöglichte eine Zuordnung der gleichzeitig gemessenen Topographie, wodurch einzelne nanokristalline Pyridine-2-Strukturen mit einer lateralen Ausdehnung von ca.  $0.5\mu\text{m} \cdot 2\mu\text{m}$  und einer Höhe von ca.  $350\text{nm}$  nachgewiesen werden konnten. Die Beobachtung dieser nanokristallinen Strukturen konnte mit der Probenpräparation in Zusammenhang gebracht werden, bei der ein Tropfen gelöstes Pyridine 2 ungestört auf einem

Glassubstrat verdunstete. Indessen ergab eine alternative Probenpräparation, bei der gelöstes Pyridine 2 mittels Spin-Coating auf die Oberfläche aufgebracht wurde, zusammenhängende fluoreszierende Bereiche mit untereinander ähnlich großen Strukturen, die jedoch stark von den nanokristallinen Strukturen abwichen. Diese fluoreszierenden Bereiche besitzen mit einer Höhe von ca. 5nm eine sehr flache Topographie, weshalb diese Gebiete nur aus wenigen Monolagen Pyridine 2 aufgebaut sein können. Desweiteren konnten auf diesen Proben fluoreszierende Strukturen detektiert werden, die keine messbare Struktur in der Topographie aufwiesen. Anhand dieser Messungen wird die Empfindlichkeit der Fluoreszenzdetektion deutlich, die einen Nachweis kleiner Gebiete mit wenigen Monolagen von Farbstoffmolekülen ermöglicht. Um zukünftig eventuell sogar einzelne Farbstoffmoleküle nachweisen zu können, sind als Modifizierung verbesserte SNOM-Spitzen notwendig, die neben einer kleinen Apertur eine hohe Zerstörungsschwelle bezüglich der Transmission besitzen sollten. Als anschließende Messungen wären insbesondere polarisationsabhängige Untersuchungen des Fluoreszenzverhaltens von Pyridine 2 interessant, da aufgrund des starken elektrischen Dipolmoments eines Pyridine-2-Moleküls das emittierte Fluoreszenzlicht entlang der Längsachse dieses Moleküls polarisiert ist und eine lineare Polarisation ebenfalls für nanokristallines Pyridine 2 bereits beobachtet wurde.

## **Literaturverzeichnis**

- 1 Binnig G, Rohrer H, Gerber Ch, Weibel E, Tunneling through a controllable vacuum gap, Appl. Phys. Lett. 40, 178. (1982)
- 2 Hoffmann D, Seifritz J, Weyers B, Moeller R, Thermovoltage in scanning tunneling microscopy, Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomen, 109, 117-25, (2000)
- 3 Binnig G, Quate C F, Gerber C H, Atomic force microscopy, Physical Review Letters 56(9), 930-932, (1986)
- 4 Synge E H, A Suggested Method for extending Microscopic Resolution into the Ultra-Mikroskopie Region, Phil. Mag., 56,356, (1928)
- 5 Hecht E, Oldenbourg, Optik, (1999)
- 6 Pohl D W, Denk W, Lanz M, Optical stethoscopy: Image recording with resolution  $\lambda/20$ , Applied Physics Letters 44(7),651-3, (1984)
- 7 Lewis A, Isaacson M, Harootunian A, Muray A, Development of a 500 AA spatial resolution light microscope, Ultramicroscopy 13(3), 227-31, (1984)
- 8 Ohtsu M, Near-Field Nano/Atom Optics and Technology, Springer (1998)
- 9 Keller O, Near-field optics: The nightmare of the photon, Journal of Chemical Physics, 112(18),7856-63, (2000)
- 10 Greffet J J, Carminati R, Image Formation in Near-Field Optics, , Progress in Surface Science, 56(3), 133-237, (1997)
- 11 Van Bladen J, Singular electromagnetic fields and sources, Clarendon Press, (1991)
- 12 Vigoureux J M, Courjon D, Detection of nonradiative fields in light of the Heisenberg uncertainty principle and the Rayleigh criterion, Appl. Opt., 31(16), 3170-77, (1992)
- 13 Pedarnig J D, Specht M, Heckl W M, Hansch T W, Scanning plasmon near-field microscopy on dye clusters, Applied Physics A (Solids and Surfaces), A55(5), 476-7, (1992)
- 14 van Hulst N F, Moers M H P, Noordman O F J, Tack R G, Segerink F B, Bolger B, Near-field optical microscope using a silicon-nitride probe, Applied Physics Letters, 62(5), 461-3, (1993)

- 15 Courjon D, Sarayedine K, Spajer M, Scanning tunneling optical microscopy, *Optics Communications*, 71, 23-8, (1989)
- 16 de Fornel F; Goudonnet J P; Salomon L; Lesniewska E; An evanescent field optical microscope, *Proc. SPIE*, 1139, 77-85, (1989)
- 17 Reddick R C, Warmack R J, Ferrell T L, New form of scanning optical microscopy, *Physical Review B*, 39(1), 767-70, (1989)
- 18 Ash E A, Nicholls G, *Nature* 237, 510 (1972)
- 19 Flück E, Otter M, Korterik J P, Balistreri M L M, Kuipers L, van Hulst N F, Local phase measurements of light in a one-dimensional photonic crystal, *Journal of Microscopy*, 202, 104-109, (2001)
- 20 Beuthan J; Minet O; Muller G; The spatial resolution of near-field optical microscope on chromosomes and cell traces; *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 7(6), 894-8, (2001)
- 21 Van Hulst N; Moers M; Borgonjen E; Applications of near field optical microscopy: fluorescence in situ hybridisation, Langmuir-Blodgett films and integrated optical waveguides; *Photons and Local Probes* Marti, O., Moller, R., - Dordrecht, Netherlands, Netherlands: Kluwer Academic Publishers, 1995, xi+360 165-80
- 22 Gersen H; Garcia Parajo M F; Novotny L; Veerman J A; Kuipers L; Van Hulst N F; Near-field effects in single molecule emission; *Journal of Microscopy*, 202, 374-8, (2001)
- 23 Kirsch A K, Subramaniam V, Jenei A, Jovin T M, Fluorescence resonance energy transfer detected by scanning near-field optical microscopy, *Journal of Microscopy*, 194, 448-54, (1999)
- 24 Emonin S; Held T; Richard N; Hollricher O; Marti O; Multicolor images acquisition by scanning near-field optical microscopy; *Journal of Applied Physics*, 90 (9), 4820-4, (2001)
- 25 Kaneta A; Marutsuki G; Okamoto K; Kawakami Y; Nakagawa Y; Shinomiya G; Mukai T; Fujita S; Spatial inhomogeneity of photoluminescence in InGaN single quantum well structures; *Phys. Status Solidi B*, 228 (1), 153-6, (2001)
- 26 Gucciardi P G; Vinattieri A; Colocci M; Damilano B; Grandjean N; Semond F; Massies J; Photoluminescence properties of multiple stacked planes of GaN/AlN quantum dots studied by near-field optical microscopy; *Journal of Microscopy*, 202, 212-17, (2001)
- 27 Gadenne P; Quelin X; Ducourtieux S; Gresillon S; Aigouy L; Rivoal J C; Shalaev V; Sarychev A; Direct observation of locally enhanced electromagnetic field; *Physica B* 279 (1-3), 52-5, (2000)
- 28 Zayats A V; Sandoghdar V; Apertureless near-field optical microscopy via local second-harmonic generation; *Journal of Microscopy*, 202, 94-9, (2001)



- 29 Baida F I; van Labeke D; Vigoureux J M; Theoretical study of near-field surface plasmon excitation, propagation and diffraction; *Optics Communications*, 171 (4-6), 317-31, (1999)
- 30 Krenn J R; Gotschy W; Somitsch D; Leitner A; Aussenegg F R; Investigation of localized surface plasmons with the photon scanning tunneling microscope; *Applied Physics*, 61 (5), 541-5, (1995)
- 31 Knight J C; Dubreuil N; Sandoghdar V; Hare J; Lefevre Seguin V; Raimond J M; Haroche S; Mapping whispering-gallery modes in microspheres with a near-field probe; *Optics Letters*, 20 (14), 1515-17, (1995)
- 32 Emiliani V; Guenther T; Lienau C; Notzel R; Ploog K H; Femtosecond near field spectroscopy: carrier relaxation and transport in single quantum wires; *Journal of Microscopy*, 202, 229-40, (2001)
- 33 Durkan C; Lodder C; Shvets I V; Kerr effect based magnetooptic imaging with sub-100 nm resolution; *J. Appl. Phys.*, 81 (8), 5019, (1997)
- 34 Terris B D; Mamin H J; Rugar D; Studenmund W R; Kino G S; Near-field optical data storage using a solid immersion lens; *Applied Physics Letters*, 65 (4), 388-90, (1994)
- 35 Ambrose W P; Goodwin P M; Martin J C; Keller R A; Single molecule detection and photochemistry on a surface using near-field optical excitation; *Physical Review Letters*, 72 (1), 160-3, (1994)
- 36 Munzer H J; Mosbacher M; Bertsch M; Zimmermann J; Leiderer P; Boneberg J; Local field enhancement effects for nanostructuring of surfaces; *Journal of Microscopy*, 202, 129-35, (2001)
- 37 Anleitung: Spectra-Physics 165 Ion Laser
- 38 <http://optoelectronics.perkinelmer.com/Downloads/spcmaqr.pdf> (17.05.2002)
- 39 Dauter H, Deschamps P, Dion B, MacGregor A D, MacSween D, McIntyre R J, Trottier C, Webb P P, Photon counting techniques with silicon avalanche photodiodes, *Applied Optics*, 32(21), 3894-00, (1993)
- 40 Sun X, Davidson F M, Photon counting with silicon avalanche photodiodes, *Journal of Lightwave Technol.*, 10, 1023-32, (1992)
- 41 <http://www.euroquartz.co.uk/pdf/tech-notes.pdf> (21.05.2002)
- 42 Hecht B, Bielefeld H, Inouye Y, Pohl D W, Novotny L, Facts and artifacts in near-field optical microscopy, *Journal of Applied Physics*, 81(6), 2492-8, (1997)
- 43 Girard C, Courjon D, The role of scanning mode in near-field optical microscopy, *Surface Science*, 382(1-3), 9-18, (1997)

- 44 Bozhevolnyi S I, Topographical artifacts and optical resolution in near-field optical microscopy, *Journal of the Optical Society of America B (Optical Physics)*, 14(9), 2254-9, (1997)
- 45 Novotny L, Hecht B, Pohl D W, Implications of high resolution to near-field optical microscopy, *Ultramicroscopy*, 71(1-4), 341-4, (1998)
- 46 Baur C, Kürz P, Möller R, Aufbau eines Quadrantendetektormessplatzes, (1988)
- 47 Minh P N, Ono T, Tanaka S, Esashi M, Spatial distribution and polarization dependence of the optical near field in a silicon microfabricated probe, *J. Microsc.*, 202, 28 33, (2001)
- 48 Schurmann G, Noell W, Staufer U, de Rooij N F, Eckert R, Freyland J M, Heinzelmann H, Fabrication and characterization of a silicon cantilever probe with an integrated quartz glass (fused silica) tip for scanning near field optical microscopy, *Applied Optics*, 40(28), 5040 5, 2001
- 49 Koglin J, Fischer U C, Brzoska K D, Gohde W, Fuchs H, The tetrahedral tip as a probe for scanning near field optical and for scanning tunneling microscopy, *Photons and Local Probes / Marti, O., Moller, R., Dordrecht, Netherlands, 1995*, xi+360 79 92
- 50 Kirchhoff G, *Ann. Phys.*, 2, 171, (1892)
- 51 Bethe H A, Theory of Diffraction by Small Holes, *Phys. Rev.*, 66, 163, (1944)
- 52 Bouwkamp C, *Philips Res. Rep.*, 5, 321, (1950)
- 53 Drezet A, Woehl J C, Huant S, Diffraction by a small aperture in conical geometry: Application to metal coated tips used in near field scanning optical microscopy, *Physical Review E*, 65 (4), 046611/1 8, (2002)
- 54 Drezet A, Woehl J C, Huant S, Extension of Bethe's diffraction model to conical geometry: application to near field optics, *Europhysics Letters*, 54(6), 736-40, 2001
- 55 Jackson J D, *Classical Electrodynamics*, (Wiley, New York, 1975)
- 56 Babinet A, *C.R. Hebd. Deances Acad. Sci.*, 4, 638, (1837)
- 57 Obermuller C, Karrai K, Far field characterization of diffracting circular apertures, *Applied Physics Letters*, 67 (23), 3408-10, (1995)
- 58 Shin D J, Chavez Pirson A, Lee Y H, Multipole analysis of the radiation from near field optical probes, *Optics Letters*, 25 (3), 171-3, (2000)
- 59 Novotny L, Pohl D W, Hecht B, Light confinement in scanning near field optical microscopy, *Ultramicroscopy*, 61(1-4), 1-9, (1995)
- 60 Ohtsu M, *Near Field Nano/Atom Optics and Technology*, Springer Verlag Tokyo, 15, (1998)

- 61 Essaidi N, Chen Y, Kottler V, Cambriel E, Mayeux C, Ronarch N, Vieu C, Fabrication and characterisation of optical fiber nanoprobe for scanning near field optical microscopy, *Applied Optics*, 37(4), 609-15, (1998)
- 62 Obermuller C, Karrai K, Kolb G, Abstreiter G, Transmitted radiation through a subwavelength sized tapered optical fiber tip [in near field scanning optical microscopy], *Ultramicroscopy*, 61(1-4), 171-7, (1995)
- 63 Valaskovic G A, Holton M, Morrison G H, Parameter control, characterization, and optimization in the fabrication of optical fiber near field probes, *Applied Optics*, 34(7), 1215-28, (1995)
- 64 Hoffmann P, Dutoit B, Salathe R P, Comparison of mechanically drawn and protection layer chemically etched optical fiber tips, *Ultramicroscopy*, 61(1-4), 165-70, (1995)
- 65 Islam M N, Zhao X K, Said A A, Mickel S S, Vail C F, High efficiency and high resolution fiber optic probes for near field imaging and spectroscopy, *Applied Physics Letters*, 71(20), 2886-8, (1997)
- 66 Turner, United States Patent, No.: 4469554, (1984)
- 67 Sayah A, Philipona C, Lambelet P, Pfeffer M, Marquis Weible F, Fiber tips for scanning near field optical microscopy fabricated by normal and reverse etching, *Ultramicroscopy*, 71(1-4), 59-63, (1998)
- 68 Stockle R, Fokas C, Deckert V, Zenobi R, Sick B, Hecht B, Wild U P, High quality near field optical probes by tube etching, *Applied Physics Letters*, 75(2), 160-2, (1999)
- 69 Lambelet P, Sayah A, Pfeffer M, Philipona C, Marquis Weible F, Chemically etched fiber tips for near field optical microscopy: a process for smoother tips, *Applied Optics*, 37(31), 7289-92, (1998)
- 70 Suh Y, Zenobi R, Improves Probes for Scanning Near Field Optical Microscopy, *Advanced Materials*, 12(15), 1139, (2000)
- 71 Madsen S, Holme N C R, Ramanujam P S, Hvilsted S, Hvam J M, Smith S J, Optimizing the fabrication of aluminum coated fiber probes and their application to optical near field lithography, *Ultramicroscopy*, 71(1-4), 65-71, (1998)
- 72 Unterredung mit H. Heinzelmann (1998)
- 73 Held T, Emonin S, Marti O, Hollricher O, Method to produce high resolution scanning near field optical microscope probes by beveling optical fibers, *Review of Scientific Instruments*, 71(8), 3118-22, (2000)
- 74 Muranishi M, Sato K, Hosaka S, Kikukawa A, Shintani T, Ito K, Control of aperture size of optical probes for scanning near field optical microscopy using focused ion beam technology, *Japanese Journal Appl. Phys*, 36(7B), L942-4, (1997)

- 75 Mulin D, Courjon D, Malugani J P, Gauthier Manuel B, Use of local electrolytic erosion for generating nano aperture near field collectors, *Applied Physics Letters*, 71(4), 437-9, (1997)
- 76 Bouhelier A, Toquant J, Tamaru H, Guntherodt H J, Pohl D W, Schider G, Electrolytic formation of nanoapertures for scanning near field optical microscopy, *Applied Physics Letters*, 79(5), 683-5, (2001)
- 77 Stockle R M, Schaller N, Deckert V, Fokas C, Zenobi R, Brighter near field optical probes by means of improving the optical destruction threshold, *J. Microsc*, 194( pt.2-3), 378 82, (1999)
- 78 Wei P K, Fann W S, The effect of humidity on probe-sample interactions in near-field scanning optical microscopy, *Journal of Applied Physics*, 87(5), 2561-4, (2000)
- 79 Betzig E, Finn P L, Weiner J S, Combined shear force and near-field scanning optical microscopy, *Applied Physics Letters*, 60(20), 2484-6,(1992)
- 80 Toledo Crow R, Yang P C, Chen Y, Vaez Iravani M, Near-field differential scanning optical microscope with atomic force regulation, *Applied Physics Letters*, 60(24), 2957-9,(1992)
- 81 Hsu J W P, Lee M, Deaver B S, A nonoptical tip-sample distance control method for near-field scanning optical microscopy using impedance changes in an electromechanical system, *Review of Scientific Instruments*, 66(5), 3177-81,(1995)
- 82 Lippitz M, Schuttler M, Giessen H, Born M, Ruhle W W, Bandwidth enhancement of a shear-force-controlled distance regulation in near-field microscopy, *Journal of Applied Physics*, 86(1), 100-6, (1999)
- 83 Beückl H, Matthes F, Reiss G, Direct measurements of the oscillation amplitude and criteria of high-quality images in shear force microscopy, *Appl. Phys. A*, 66, 345, (1997)
- 84 Davy S, Spajer M, Courjon D, Influence of the water layer on the shear force damping in near-field microscopy, *Applied Physics Letters*, 73(18), 2594-6, (1998)
- 85 Karrai K, Grober R D, Piezo-electric tuning fork tip-sample distance control for near field optical microscopes, *Ultramicroscopy* 61(1-4), 197-205,(1995)
- 86 Okajima T, Hirotsu S, Study of probe-surface interaction in shear-force microscopy: effects of humidity and lateral spring constant, *Optical Review*, 5(5), 303-9,(1998)
- 87 Durkan C, Shvets I V, Investigation of the physical mechanisms of shear-force imaging, *Journal of Applied Physics*, 80(10), 5659-64, (1996)
- 88 Vaccaro L, Bernal M P, Marquis Weible F, Duschl C, Shear force surface contrast on self-assembly monolayers, *Applied Physics Letters*, 77(19), 3110-12,(2000)

- 89 Brunner R, Marti A, Hollricher O, Influence of environmental conditions on shear-force distance control in near-field optical microscopy, *Journal of Applied Physics*, 86(12), 7100-6, (1999)
- 90 Wei P K, Fann W S, The effect of humidity on probe-sample interactions in near-field scanning optical microscopy, *Journal of Applied Physics*, 87(5), 2561-4,(2000)
- 91 Hsu K, Gheber L A, Tip-sample interaction in a "shear-force" near-field scanning optical microscope, *Review of Scientific Instruments*, 70(9), 3609-13, (1999)
- 92 Polonski V V, Yamamoto Y, White J D, Kouroggi M, Ohtsu M, Vacuum shear force microscopy application to high resolution work, *Japanese Journal Appl. Phys*, 38(7B), L826-9,(1999)
- 93 Ruiter A G T, Veerman J A, van der Werf K O, van Hulst N F, Dynamic behavior of tuning fork shear-force feedback, *Applied Physics Letters*, 71(1), 28-30, (1997)
- 94 Schuttler M, Leuschner M, Lippitz M, Ruhle W W, Giessen H, Towards the origin of the shear force in near-field microscopy, *Japan Soc. Appl. Phys*, 40(2A), 813-18, (2001)
- 95 Karrai K, Tiemann I, Interfacial shear force microscopy, *Physical Review B (Condensed Matter)*, 62(19), 13174-81, (2000)
- 96 Burns A R, Houston J E, Carpick R W, Michalske T A, Molecular level friction as revealed with a novel scanning probe, *Langmuir*, 15(8), 2922-30, (1999)
- 97 Brückl H, Matthes F, Reiss G, Direct measurement of the oscillation amplitude and criteria for high-quality images in shear force microscopy, *Applied Physics A*, 66, S345-8, (1998)
- 98 Persson B N J, Tosatti E, Layering transition in confined molecular thin films: nucleation and growth, *Physical Review B (Condensed Matter)*, 50(8), 5590-9, (1994)
- 99 Gregor M J, Blome P G, Schofer J, Ulbrich R G, Probe-surface interaction in near-field optical microscopy: the nonlinear bending force mechanism, *Applied Physics Letters*, 68(3), 307-9, (1996)
- 100 Binggeli M, Mate C M, Influence of capillary condensation of water on nanotribology studied by force microscopy, *Applied Physics Letters*, 65(4), 415-17, (1994)
- 101 Thundat T, Zheng X Y, Chen G Y, Sharp S L, Warmack R J, Schowalter L J, Characterization of atomic force microscope tips by adhesion force measurements, *Applied Physics Letters*, 63(15), 2150-2, (1993)
- 102 Jalocha A, Moers M H P, Ruiter A G T, van Hulst N F, Multi-detection and polarisation contrast in scanning near-field optical microscopy in reflection, *Ultramicroscopy*, 61(1-4), 221-6, (1995)
- 103 Zhaohui Q, Mergel D, Dünnschichttechnologie, Universität Duisburg-Essen, Standort Essen

- 104 Sokolowski-Tinten K, Bialkowski J, Cavalleri A, von der Linde D, Oparin A, Meyer ter Vehn J, Anisimov S I, Transient states of matter during short pulse laser ablation, *Physical Review Letters*, 81(1), 224-7, (1998)
- 105 Temnov V, Sokolowski-Tinten K, Stojanovic N, Kudryashov S, von der Linde D, Kogan B, Schlarb A, Weyers B, Moeller R, Modification of semiconductor surfaces irradiated by single intense fs-laser pulses, *IEEE/Lasers & Electro-Opt. Soc, Conference Edition*, 1, 223, (2002)
- 106 Fischer U C, Heimel J, Maas H J, Hartig M, Hoeppener S, Fuchs H, Latex bead projection nanopatterns, *Surf. Interface Anal*, 33(2), 75-80, (2002)
- 107 Burmeister F, Badowsky W, Braun T, Wieprich S, Boneberg J, Leiderer P, Colloid monolayer lithography-A flexible approach for nanostructuring of surfaces, *Applied Surface science*, 144-145, 461-466, (1999)
- 108 Kalkbrenner T, Graf M, Durkan C, Mlynek J, Sandoghdar V, High-contrast topography-free sample for near-field optical microscopy, *Applied Physics Letters*, 76(9), 1206-8, (2000)
- 109 UHV-Components, Seidel & Augustin GbR, Könemannstr. 4, 48161 Münster
- 110 Hillenbrand R, Keilmann F, Optical oscillation modes of plasmon particles observed in direct space by phase-contrast near-field microscopy, *Applied Physics B (Lasers and Optics)*, B73(3), 239-43, (2001)
- 111 Sonnichsen C, Duch A C, Steininger G, Koch M, von Plessen G, Feldmann J, Launching surface plasmons into nanoholes in metal films, *Applied Physics Letters*, 76(2), 140-2, (2000)
- 112 Ulrich Brackmann, (Lambda Physik), Lambdachrome®, Laser Dyes, S. 162, S. 214
- 113 Braun I, Ihlein G, Laeri F, Nockel J U, Schulz Ekloff G, Schuth F, Vietze U, Weiss O, Wohrle D, Hexagonal microlasers based on organic dyes in nanoporous crystals, *Applied Physics B*, B70 (3), 335-43, (2000)
- 114 Vietze U, Krauss O, Laeri F, Ihlein G, Schuth F, Limburg B, Abraham M, Zeolite-dye microlasers, *Physical Review Letters*, 81(21), 4628-31, (1998)
- 115 Weiss O, Loerke J, Wustefeld U, Marlow F, Schuth F, Host guest interactions and laser activity in AlPO/sub 4/-5/laser dye composites, *Journal of Solid State Chemistry*, 167, 302-9, (2002)
- 116 Vijaya R, Murti Y V G S, Prasada Rao T A, Optical phase conjugation in laser dyes, *Optical and Quantum Electronics*, 24(5), 575-86, (1992)
- 117 Schrader M, Meinecke F, Bahlmann K, Kroug M, Cremer C, Soini E, Hell S W, Monitoring the excited state of a fluorophore in a microscope by stimulated emission, *Bioimaging*, 3(4), 147-53, (1995)

- 118 Gryczynski I, Hell S W, Lakowicz J R, Light quenching of pyridine2 fluorescence with time-delayed pulses, *Biophysical Chemistry*, 66, 13-24, (1997)
- 119 Broyer M, Chevalayre J, Delacretaz G, Woste L, CVL-pumped dye laser for spectroscopic application, *Applied Physics B (Photophysics and Laser Chemistry)*, B35(1), 31-6, (1984)
- 120 Ulrich Brackmann, (Lambda Physik), Lambdachrome®, Laser Dyes, S. 162
- 121 Klar T A, Egbert Engel, Hell S W, Breaking Abbe's diffraction resolution limit in fluorescence microscopy with stimulated emission depletion beams of various shapes, *Physical Review E*, 64(6), 066613/1-9, (2001)

---



---

## **Danksagung**

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Menschen ganz herzlich bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben und meine Zeit – in und außerhalb der Arbeitsgruppe – bereichert haben. Danke an:

Herrn Prof. Dr. Rolf Möller für das interessante Thema dieser Arbeit und insbesondere für den gewährten Freiraum und das entgegengebrachte Vertrauen,

Herrn Prof. Dr. Dieter Mergel für die Übernahme des Zweitgutachtens, die Bereitstellung einiger Proben sowie für den Beitrag zu interessanten Diskussionen,

Herrn Prof. Lothar Schäfer für die Übernahme des Vorsitzes der Prüfungskommission,

Frau Giebel für ihre freundliche und hilfsbereite Art, mit der sie mir bei der Herstellung der SNOM-Spitzen geholfen und so zu einem sehr wichtigen Bereich dieser Arbeit beigetragen hat,

Martin Jerman, der mit mir viel Zeit auf der Suche nach der „schönsten“ aller SNOM-Spitzen vor dem Elektronenmikroskop verbracht hat,

Zhaohui Qiao, mit der ich gut am SNOM zusammengearbeitet habe, und natürlich für die außergewöhnlichen chinesischen Essen,

allen Mitgliedern dieser Arbeitsgruppe für das sehr gute und freundschaftliche Arbeitsklima und außerdem:

Thorsten Wagner für seine hilfsbereite und freundschaftliche Art; Bastian Weyers für jegliche Unterstützung der undurchschaubarsten Computerprobleme und für seine meistens vorhandene gute Laune; Sandra Jöhling, dass sie Leben in die Arbeitsgruppe gebracht hat; Christian Bobisch für viele gemeinsame Volleyballspiele und Unterhaltungen über Uni & Co; Amin Bannani für sein großes organisatorischen Engagement; Winfried

---

Langenkamp nicht nur für seine außerplanmäßigen Pflaumenkuchen; Tobias Kunstmann für die gute Zusammenarbeit am AFM; Lukas Spickermann für seine witzige Art und seinen Enthusiasmus bezüglich Fahrradfahren (auch in Modellform); Hatice Karacuban für ihre temperamentvolle und freundliche Art – und natürlich für ihre Begeisterung für Volley- und Fußball; Hermann Nienhaus für sein gezeigtes Interesse und seine Hilfsbereitschaft; Herrn Prof. Stampa für viele physikalische Diskussionen; Herrn Läuter für eine sehr angenehme Gestaltung der vorlesungsbegeleitenden Übungen; Maike Stöhr für jedes weitererzählte Gerücht und, dass sie so schön mit Gabi gekämpft hat; Jörg Seifritz für viele wertvolle Tipps und Informationen; Michaela Schreiner für viele gemeinsame Zeit im KKC,

unseren Technikern Helmut Platz, Alfred Knops, Willy Platz und Detlef Utzat, für wertvolle Tipps bei vielen Planungen und für die meist rasche Umsetzung dieser Ideen; besonders Detlef, dass er den gemeinsamen Arbeitsgruppenfußball möglich gemacht hat; unserer Sekretärin, Frau Pötter, für die schnelle Bearbeitung so mancher Vertragsverlängerung und für einige Ratschläge,

allen lieben Freunden, die einen sehr wichtigen Teil im Leben ausmachen, für viele gemeinsame Spieleabende, Kinobesuche, Volley- und Fußballspiele, etc. und ganz besonders für vieles mehr!!!,

und mein größter Dank geht an meine Eltern, die mich immer unterstützt und gefördert haben, meine Schwester und ihre Familie, die sich immer für mich eingesetzt haben und meine lieben Freundin Anne Francis, der ich vieles zu verdanken und mit der ich eine schöne Zeit zusammen erlebt habe.

---

# Lebenslauf

## Zur Person

---

Name: Andreas Schlarb

E-mail: [andreasschlarb@web.de](mailto:andreasschlarb@web.de)

Geburtsdatum: 28. Oktober 1971 in Essen

Familienstand: ledig

## Schulausbildung

---

1978 – 1982 Grundschule, Essen

1982 – 1991 Gymnasium Essen-Werden,

## Wehrdienst

---

07/1991 – 06/1992 Luftwaffe, Münster

## Studium

---

10/1992 – 10/1994 Grundstudium Physik, Universität Duisburg-Essen  
Nebenfach: Informatik

10/1994 – 10/1995 3<sup>rd</sup> year of Physics, University of Essex, England

10/1995 – 11/1996 Hauptstudium in Physik, Universität Duisburg -Essen  
Schwerpunkt: Festkörperphysik, Nebenfach: Statistik

11/1996 – 12/1997 Diplomarbeit im Hochfeld-Magnet-Labor des Max-Planck-Instituts in Grenoble, Frankreich , Thema: Quantum Oscillations in Heavily Doped n-Germanium,

08.01.1998 Abschluss als Diplom-Physiker

## Promotion

---

04/1998 – 08/2003 Arbeitsgruppe Prof. Dr. Möller, Universität Duisburg-Essen,  
Thema: Scherkraft- und optische Nahfeldmikroskopie